

Titre: Évaluation de sondes en continu pour la détection rapide
Title: d'hydrocarbures dans l'eau brute

Auteur: Thanh Khoa Michael Nguyen
Author:

Date: 2018

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Nguyen, T. K. M. (2018). Évaluation de sondes en continu pour la détection rapide
Citation: d'hydrocarbures dans l'eau brute [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de
Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/3316/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/3316/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Michèle Prévost
Advisors:

Programme: Génie civil
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉVALUATION DE SONDAS EN CONTINU POUR LA DÉTECTION RAPIDE
D'HYDROCARBURES DANS L'EAU BRUTE

THANH KHOA MICHAEL NGUYEN

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CIVIL)

AOÛT 2018

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉVALUATION DE SONDES EN CONTINU POUR LA DÉTECTION RAPIDE
D'HYDROCARBURES DANS L'EAU BRUTE

présenté par : NGUYEN Thanh Khoa Michael

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. BARBEAU Benoit, Ph. D., président

Mme PRÉVOST Michèle, Ph. D., membre et directrice de recherche

Mme CARRIÈRE Annie, M.Sc.A., membre

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'aimerais remercier ma directrice de recherche, Pr Michèle Prévost, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein de son équipe et de m'avoir encadré dans ce projet. Son expérience et son enthousiasme ont permis de mener le projet au-delà de toute attente. Elle m'a appris à porter un jugement critique sur mes analyses, cernant l'utilité des travaux et leurs ramifications potentielles. Je me compte chanceux d'avoir eu la chance de travailler avec elle et de bénéficier de sa vaste connaissance.

De plus, je tiens à souligner le support inestimable de Mme Élise Deshommes, tant au niveau académique, professionnel que personnel. Sans son encouragement et son aide, le projet n'aurait pas porté fruit. Elle aura toujours ma gratitude pour tout le temps qu'elle a dévoué sans limites au projet et son souci pour mon bien-être.

Je voudrais également remercier tout le personnel de la CICEP et du CREDEAU qui sont toujours venus en aide. Merci à M. Yves Fontaine pour son aide avec le montage pilote et les essais terrain. Merci à Mme Julie Philibert pour son aide avec les analyses laboratoire et la gestion du projet avec le laboratoire externe. Merci à Mme Jacinthe Mailly, Mme Mireille Blais et M. Gabriel St-Jean pour leur aide et leur soutien au laboratoire. Merci à Mme Laura Razafinjanahary pour son suivi au quotidien. C'est une équipe géniale ! Merci aussi à MM. Amaury Garel et Vincent Boisclair de la Ville de Montréal de m'avoir encadré lors des essais terrain.

J'aimerais noter la participation des fabricants et des fournisseurs qui se sont tous prêtés au jeu en nous fournissant leur instrument, ce qui a permis d'augmenter considérablement l'envergure du projet.

Je suis également reconnaissant à tous les professeur(e)s qui m'ont enseigné lors de mon passage à Polytechnique, particulièrement à Pr Benoit Barbeau. Il m'a transmis sa passion pour l'eau et m'a appris à penser comme un ingénieur.

Finalement, j'aimerais remercier mes amis à Polytechnique, ma famille et mon amour pour leur soutien au jour le jour. Cảm ơn à ma sœur Christina d'avoir toujours été là pour moi. Merci à mon amour Marc pour ses encouragements sans relâche. Il m'a toujours poussé à être le meilleur de moi-même.

RÉSUMÉ

Les déversements d'hydrocarbures représentent une menace réelle pour les usines de traitement d'eau potable. En effet, ils peuvent polluer les sources d'eau et éventuellement atteindre les prises d'eau brute des usines. Les fuites de pipelines, les déraillements de train et les accidents maritimes peuvent causer des déversements de grandes quantités d'hydrocarbures qui sont difficilement enlevés par les procédés conventionnels de traitement d'eau potable. Si ces contaminants traversent la chaîne de traitement, ils peuvent atteindre le réseau de distribution et être présents au robinet du consommateur. Les seuils olfactifs des hydrocarbures et des mélanges pétroliers sont très faibles, typiquement inférieurs aux concentrations normées par les règlements de qualité de l'eau potable. Bien que cela permette au consommateur de détecter la présence d'hydrocarbures à des niveaux inférieurs à ceux ayant une incidence probable sur sa santé, la présence d'odeurs mine la perception de la qualité de l'eau potable municipale par le public. Les procédés de traitement d'eau potable sont peu efficaces pour abattre certains contaminants d'intérêt sanitaire comme le benzène à des très faibles niveaux. Finalement, les hydrocarbures peuvent également s'adsorber au long de la filière de traitement et dans le réseau, ce qui pose des défis de nettoyage et de persistance. Une détection rapide des incidents de déversements pouvant affecter les prises d'eau potable est donc essentielle pour protéger les infrastructures de traitement et de distribution.

Les systèmes de surveillance en continu des hydrocarbures représentent une solution prometteuse pour réagir rapidement aux prises d'eau potable à la suite d'un déversement. Différents niveaux d'alarme peuvent être mis en place, déclenchant des avis de non-consommation ou même la fermeture du pompage de l'eau brute. En plus d'assurer la détection rapide de présence d'hydrocarbures, l'utilisation des sondes en continu peut aussi servir à l'ajustement des traitements en place ainsi qu'à vérifier leur efficacité.

Cette étude a pour objectif principal l'évaluation des sondes en continu pour la détection d'hydrocarbures dans les sources d'eau potable. D'un intérêt central était la détermination de la capacité de ces sondes à détecter différents types d'hydrocarbures pouvant être déversés dans la grande région de Montréal. Huit sondes disponibles commercialement utilisant trois techniques analytiques différentes (soit la fluorescence UV, le transfert gaz/liquide et l'absorption UV ou UV-vis) ont été testées, incluant des sondes submersibles ou non. Toutes les sondes ont été testées pour quantifier leur sensibilité à détecter le kérosène, l'essence et le diesel dans l'eau brute. La gamme

de concentrations testées variait de 25 à 1000 µg/L. Des essais additionnels ont été réalisés avec de l'essence pour quantifier les impacts de la température et de la turbidité sur les lectures des sondes, et vérifier le potentiel d'encrassement. Le montage consistait en un réservoir de 20 litres en série avec une pompe péristaltique, une vanne d'échantillonnage, les sondes en parallèle et une conduite de retour vers le réservoir. Pour l'ensemble des essais, un cosolvant (diméthylsulfoxyde (DMSO) à 0,01% v/v) était ajouté pour augmenter la solubilité des hydrocarbures dans l'eau de surface. Les échantillons d'eau ont été prélevés et analysés par GC/MS pour les BTEX ou les HAP, et les résultats ont été comparés aux lectures fournies par les sondes.

La sonde de transfert gaz/liquide présente la meilleure sensibilité pour le kérosène, avec un niveau de détection fiable à partir de 250 µg/L comparativement à 500 µg/L et plus pour les autres sondes. En effet, la forte volatilisation des composés légers dans le kérosène facilite la détection par transfert de gaz/liquide. Cependant, les faibles concentrations de BTEX et de HAP dans le kérosène rendaient plus difficile la détection des hydrocarbures par les sondes utilisant la fluorescence et l'absorption UV. L'essence est bien détectée par les sondes utilisant l'absorption UV (50 µg/L), et à partir de concentrations plus élevées par les sondes utilisant la fluorescence UV (100 µg/L) et le transfert gaz/liquide (200 µg/L). Toutes les technologies testées sont aptes à détecter le diesel dans les plus faibles concentrations de la gamme testée, soit à partir de 50 µg/L voire 25 µg/L (sonde d'absorption UV). Cela s'explique par la fraction de HAP élevée dans ce type d'hydrocarbures.

L'ensemble des sondes sont affectées par les variations de température. En effet, le signal transmis par les sondes augmente avec la température (5-35 °C), et ce malgré le fait que les pertes de BTEX par évaporation augmentaient. En conséquence, un recalibrage saisonnier est recommandé pour remédier au problème (au minimum à toutes les différences de 10°C). L'augmentation de la turbidité de 0 à 30 UTN engendre une diminution du signal de l'ordre de 25% à 42% pour la majorité des sondes optiques, sauf pour un appareil doté d'une correction à partir d'une mesure de turbidité. Le moniteur de transfert gaz/liquide est peu affecté par la hausse de turbidité, affichant un signal plus élevé de 9% seulement. Finalement, après une exposition à de fortes concentrations d'hydrocarbures (essence, 500 mg/L), trois des cinq sondes submersibles détectaient des faux positifs en raison de la formation d'un mince film d'hydrocarbures sur leur lentille. Un nettoyage manuel et supplémentaire à celui intégré aux sondes est par conséquent recommandé après un épisode de contamination.

Ensuite, une vérification de la capacité des diverses sondes testées à détecter la présence de différents types d'hydrocarbures en fonction des niveaux normés pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes et le benzo[a]pyrène est présentée. À partir de cette analyse, un arbre décisionnel est proposé pour interpréter les signaux de détection des sondes et identifier les actions préventives pouvant être considérées.

Finalement, les essais complétés montrent que les instruments de surveillance en ligne évalués dans cette étude ne peuvent quantifier la présence de contaminants, particulièrement les contaminants normés en eau potable en raison de leur toxicité. Cependant, ces sondes peuvent mesurer en temps réel le potentiel de toxicité présent à une prise d'eau, ce qui représente un avantage majeur pour la gestion d'une éventuelle fermeture préventive temporaire de la prise d'eau. Les sondes peuvent être utilisées pour établir le niveau de risque associé à la présence de ces contaminants permettant aux exploitants et aux autorités de santé publique d'évaluer la situation en continu et de cibler les suivis analytiques. Le potentiel de risque pourrait être fréquemment surestimé en raison de la volatilité des composés d'intérêt sanitaire (e.g. benzène) et devrait être confirmé par des analyses quantifiant les contaminants d'intérêt sanitaire.

ABSTRACT

Oil spills present a real threat to drinking water treatment plants. They can pollute the source water and eventually reach the plants' water intake. Pipeline leaks, railway and marine accidents can cause massive hydrocarbon spills. Hydrocarbons, such as gasoline and crude oil, are difficult to remove with convention processes found in drinking water plants. Water treatment processes are unable to efficiently reduce critical contaminants, such as benzene. If these contaminants manage to bypass treatment, they can spread within the distribution network and wind up at the consumers' tap. The odour threshold of hydrocarbons and their petroleum mixture is small, typically below drinking water regulations. Although this allows consumers to detect trace amounts of hydrocarbons before they reach harmful levels, the scent of gasoline aroma emanating from their drinking water undermines the public's perception of safe drinking water. Furthermore, hydrocarbons can adsorb onto unit processes in the plant, as well as in the distribution network. They may prove difficult to clean out and cause lingering levels of contamination. A rapid detection of such spills is therefore essential to protect the treatment plant, the distribution network and ultimately the consumers.

Online hydrocarbon monitors are a promising tool allowing fast reaction by municipal authorities. Multiple alarm levels can be put in place, setting off non-drinking advisories or even closing water intake pumps. These monitors can even be used to adjust treatment parameter and demonstrate that treatment objects are met.

The aim of this project is to evaluate online monitors for the detection of petroleum products in intake water. The focus is to asses the capability of these monitors to detect different types of hydrocarbon spill in the Greater Montreal area. Eight commercially available sensors were tested. These sensors used either UV fluorescence, UV absorption or liquid/gas transfer to detect hydrocarbon molecules. Some sensors were submersible, while other were wall-mounted units. All monitors where tested for their sensitivity to kerosene, gasoline and diesel in surface water for concentrations ranging from 25 to 1000 $\mu\text{g/L}$. Further test using gasoline where conducted to see the impact of temperature and turbidity on the monitors' readings, as well as their fouling potential. The setup consisted of a 20-liter tank daisy chained to a peristatic pump, a sampling valve, monitors place in parallel and a return line to the tank. All tests used 0,01% v/v dimethyl sulfoxide (DMSO)

as a cosolvent to increase the solubility of hydrocarbons in the surface water and water samples were taken and analysed by GC/MS for either BTEX or PAH.

Test showed the monitor using liquid/gas transfer had the best sensitivity to kerosene (250 $\mu\text{g/L}$ vs >500 $\mu\text{g/L}$ for other sensors). Indeed, the high volatilisation of lighter compounds in kerosene made the detection of this type of hydrocarbon mixture easier for liquid/gas transfer. On the other hand, the low content of BTEX and PAH in kerosene made it difficult for UV fluorescence and absorption technologies to detect the presence of hydrocarbons. Gasoline was best measured by UV absorption (50 $\mu\text{g/L}$), followed by some UV fluorescence monitors (100 $\mu\text{g/L}$) and liquid/gas transfer (200 $\mu\text{g/L}$). Diesel was universally well measured, which is explained by the greater PAH fractions in this type of hydrocarbon mixture as compared to gasoline and kerosene. All techniques managed to detect diesel in the lower range of the concentrations tested (25-50 $\mu\text{g/L}$). This is due to relatively high HAP concentrations in diesel.

Temperature variations had an impact on the readings provided by all sensors. Indeed, the readings typically increased with temperature (5-35 $^{\circ}\text{C}$), although the BTEX concentration decreased due to volatilisation. Therefore, seasonal calibrations of the sensors are recommended to accommodate for water temperature changes (every variation of 10 $^{\circ}\text{C}$). A turbidity change from 0 to 30 NTU caused a decrease of the readings from most of the optical sensors from 25 % to 42 %. Only the UV-vis absorption monitor was not affected, as it measures turbidity levels and corrects for it in its algorithm. The liquid/gas transfer monitor was only slightly affected by turbidity, measuring 9 % more signal in turbid water. Lastly, sensors were subjected to a high concentration of gasoline contaminated water (500 mg/L) to simulate an oil spill. Following this episode of hydrocarbon-contaminated water, three out of the five submersible sensors provided false positive readings, as their lens were fouled by a thin film of hydrocarbon. Therefore, manual cleaning of the probes was recommended following an oil spill. None of the non-submersible monitors had such issue.

Since benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and benzo[a]pyrene are the most commonly regulated hydrocarbons, equivalence for these molecular concentrations were calculated for kerosene, gasoline, diesel and crude oil. A flow chart is presented, allowing for decisive action if and once alarm level go off.

Finally, the test show that the online monitors studied are unable to quantify hydrocarbon concentration in water. They should not be used as instruments to measure regulated contaminants in drinking water. However, these monitors can measure the potential toxicity of a given water in real time, allowing for major decision to be taken quickly. Sensors can be used to establish risk level associated with the presence of contaminants in the water, allowing public health officials to monitor spills and target sampling sites and frequencies. The potential toxicity given by sensors will surely be overestimated, as critical compound like benzene are quite volatile. Laboratory analysis must be used to quantify these contaminants in the event of a spill.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XV
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	XVII
LISTE DES ANNEXES.....	XVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte.....	1
1.2 Structure du mémoire	3
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	4
2.1 Types et caractéristiques des produits pétroliers.....	4
2.1.1 Formes et nomenclature	4
2.1.2 Mélanges d'hydrocarbures	7
2.2 Effets sur la santé humaine, normes et seuils olfactifs.....	10
2.2.1 Effets sur la santé des hydrocarbures	10
2.2.2 Goûts et odeurs des produits pétroliers	12
2.2.3 Normes d'hydrocarbures dans l'eau potable	14
2.3 Hydrocarbures et eaux de surfaces.....	16
2.3.1 Concentrations typiques rapportées dans les eaux de surface.....	16
2.3.2 Historique des déversements d'hydrocarbures.....	17
2.3.3 Devenir des produits pétroliers déversés.....	18

2.4	Détection des hydrocarbures dans les eaux de surface.....	21
2.4.1	Méthodes d'analyse en laboratoire.....	22
2.4.2	Méthodes d'analyse sur le terrain.....	25
2.4.3	Suivi environnemental des hydrocarbures par l'utilisation de sondes terrain.....	29
CHAPITRE 3	HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS	30
3.1	Objectifs de recherche.....	31
3.2	Hypothèses de recherche	33
CHAPITRE 4	MÉTHODOLOGIE ET PROTOCOLE	34
4.1	Test de répétabilité et de sensibilité (expérience 1)	38
4.2	Effet de la température (expérience 2)	38
4.3	Effet de la turbidité (expérience 3).....	39
4.4	Effet de l'encrassement (expérience 4)	40
CHAPITRE 5	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	42
5.1	Composition des mélanges d'hydrocarbures testés.....	42
5.2	Seuils normatifs et olfactifs des mélanges d'hydrocarbures	45
5.3	Évaluation des pertes en BTEX et HAP lors des essais.....	48
5.4	Essais de répétabilité et de sensibilité (expérience 1)	49
5.5	Effet de la température (expérience 2)	57
5.6	Effet de la turbidité (expérience 3).....	61
5.7	Effet de l'encrassement (expérience 4)	65
5.8	Choix des sondes selon le type d'hydrocarbures déversés	67
5.9	Calibration des sondes.....	69
5.10	Détection rapide d'hydrocarbures dans l'eau.....	71
5.11	Localisation des sondes de détection aux prises d'eau potable	73

5.12	Utilisation des sondes en cas de déversement accidentel.....	74
5.13	Installation, calibration, entretiens et utilisation des sondes	81
CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		83
BIBLIOGRAPHIE		88
ANNEXES		94

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1. Propriétés de différents mélanges d'hydrocarbures, adapté de (Fingas, 2015)	8
Tableau 2-2. Composition en pourcentage massique typique de l'essence, du diésel et du pétrole brut (léger et lourd), adapté de (Fingas, 2015).....	9
Tableau 2-3. Seuils olfactifs et gustatifs de BTEX, HAP et composés organo-chlorés	13
Tableau 2-4. Normes et recommandations des produits pétroliers dans l'eau potable, tiré de ((EPA), 2017; Ministère du Développement durable & Direction des eaux municipales, 2015; Santé Canada, 2009, 2014b, 2016; World Health Organization (WHO), 2011)	16
Tableau 2-5. Concentrations typiques d'hydrocarbures en eau de surface rapportées au Canada (communication Elham Feizi).....	17
Tableau 2-6. Étude de cas de déversements historiques au Canada entre 2013 et 2016, adapté de (Barrette, Prévost, & Dorner, 2017).....	18
Tableau 2-7. Limites de solubilité dans l'eau des BTEX et de certains HAP, adapté de (Fingas, 2016).....	21
Tableau 4-1. Limite de détection de la méthode et reporté par les méthodes MA.400-COV et MA.400-HAP	35
Tableau 4-2. Sondes d'hydrocarbures testées et leur spécifications	37
Tableau 4-3. Conditions des essais effectués sur les sondes d'hydrocarbures.....	37
Tableau 5-1. Composition molaire, massique et volumique du kérosène, de l'essence, du diésel et du pétrole brut (essence et diésel 1 : mélanges vieilliss; essence et diésel 2 : mélanges frais), tiré de (Begeman & Colucci, 1968; National Research & Steering Committee for the Petroleum in the Marine Environment, 1985; Verma & des Tombe, 2002).....	44
Tableau 5-2. Concentrations seuils de différents mélanges d'hydrocarbures (kérosène, essence, diésel, pétrole brut) calculées selon les normes/recommandations en vigueur pour leurs composés (BTEX et benzo[a]pyrène) et les fractions massiques de ces composés.....	46

Tableau 5-3. Concentrations seuils de différents mélanges d'hydrocarbures (kérosène, essence, diésel, pétrole brut) calculées selon les seuils olfactifs de leurs composés BTEX et leur fraction dans le mélange.....	47
Tableau 5-4. Ratio des valeurs de BTEX ou HAP mesurées sur la valeur théorique en fonction de la concentration de kérosène, d'essence et de diésel.....	49
Tableau 5-5. Moyenne et écart type des lectures des sondes	50
Tableau 5-6. Concentration minimale en hydrocarbures ($\mu\text{g/L}$) détectée par les sondes (triplicate de lectures non-nulles) dans la gamme de concentrations testées (25-10000 $\mu\text{g/L}$), en fonction du type d'hydrocarbures dans l'eau brute du St-Laurent à 20°C	53
Tableau 5-7. Tableau récapitulatif des performances et caractéristiques des sondes	67
Tableau 5-8. Méthode de calibration des sondes testées.....	69
Tableau 5-9. Exemples de systèmes de détection rapide de produits pétroliers	72
Tableau 5-10. Niveau de difficulté de l'installation, la calibration et l'entretien des sondes	82
Tableau C-1. Temps requis pour l'évaporation d'une nappe de benzène dans un réservoir de 4 x 4 x 4 m sans mouvement d'air	98

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1. Isomères de structure et stéréoisomères	5
Figure 2-2. Classification des hydrocarbures	6
Figure 2-3. Distillation fractionnée du pétrole brut en mélanges d'hydrocarbures, tiré de (Longman, 2008).....	8
Figure 2-4. Résolution des composés au long de la colonne chromatographique , adapté de ((ASDL), 2013)	23
Figure 2-5. Spectrométrie de masse avec la déviation et les trajectoires, tiré de (Clark, 2015)	25
Figure 2-6. Atténuation de la réflexion horizontale totale pour les technologies de spectroscopie infrarouge, tiré de (Yang, 2011).....	26
Figure 2-7. L'absorption de la lumière UV par les molécules diminue l'intensité de la lumière. La différence d'intensité permet de mesurer la concentration dans l'eau	26
Figure 2-8. La fluorescence UV émet la lumière à une longueur d'onde précise et mesure la lumière émise à une différente longueur d'onde. L'intensité de la lumière émise est convertie en concentration mesurée dans le mélange	27
Figure 2-9. La méthode de détection des hydrocarbures par transfert gazeux mesure la concentration de COV qui s'est volatilisée dans la phase aqueuse	28
Figure 2-10. Interférence par une couche mince, tiré de (Nicoguardo, 2016)	28
Figure 4-1: Montage utilisé pour les essais évaluant les sondes de détection en continu d'hydrocarbures.....	36
Figure 5-1. Signal des sondes en fonction de la concentration de kérosène. Note : la valeur en rouge sur l'axe des X correspond au seuil olfactif théorique du kérosène (basé sur les BTEX)	51
Figure 5-2. Signal des sondes en fonction de la concentration d'essence. Note : la valeur en rouge sur l'axe des X correspond au seuil réglementaire de l'essence estimé à partir de la norme de benzène au Québec	52

Figure 5-3. Signal des sondes en fonction de la concentration de diésel. Note : la valeur en rouge sur l'axe des X correspond au seuil réglementaire du diésel estimé à partir de la norme de benzène au Québec.....	52
Figure 5-4. Ratio du signal transmis par les sondes à une température donnée l'eau par rapport au signal transmis à 22°C (axe de gauche), en fonction de la température de l'eau, et concentration en BTEX correspondante dans le mélange (axe de droite) (500 mg/L d'essence ajoutée)	58
Figure 5-5. Concentration de benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes, et BTEX totaux mesurée dans l'eau filtrée ($\leq 0,1$ UTN) et dans l'eau turbide (30 UTN) de la rivière des Mille-Îles après 18 heures de temps de contact (100 mg/L d'essence ajoutée) à 20 °C. Les variations (haut) et les valeurs p (bas) entre les deux eaux sont présentées pour chaque composé dans les boîtes vertes	62
Figure 5-6. Signaux transmis par les sondes dans l'eau filtrée (0 UTN) et dans l'eau turbide (30 UTN) et pourcentage de différence (essence, 100 mg/L). Les variations (haut) et les valeurs p (bas) entre les deux eaux sont présentées pour chaque sonde dans les boîtes. Les boîtes jaunes représentent des valeurs p en dessous de 0,05 et les boîtes vertes représentent des valeurs p au-dessus de 0,05.....	64
Figure 5-7. Pourcentage de signal transmis par les sondes par rapport au signal en conditions d'encrassement (500 mg/L, essence), en fonction du nombre de lavages	66
Figure 5-8. Le choix des sondes en fonction du type d'hydrocarbures et des normes et recommandations d'eau potable au Québec et au Canada	71
Figure 5-9. Déviation de la moyenne du signal des sondes E et G à l'usine Atwater (eau du fleuve St-Laurent), prise de données aux heures pendant 6 mois (sonde E) et 1 ans (sonde G).....	76
Figure 5-10. Arbre décisionnel en cas de signal positif transmis par une sonde d'hydrocarbures	80
Figure D-1. Arbre décisionnel pour la sélection et la calibration des sondes selon le type de déversements possibles selon les normes/recommandations hors-Québec	99
Figure D-2. Signal horaire des sondes E et G à l'usine Atwater.....	100

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BTEX	Benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes
CE	Carbone équivalent
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
CICEP	Chaire industrielle CRSNG en eau potable
COV	Composés organiques volatils
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DSP	Direction de la Santé Publique
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
INSPQ	Institut national de santé publique du Québec
MDDELCC	Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques
MRL/NRM	Minimum risk level/Niveau de risque minimal
MTBE	Méthyl tert-butyl éther
NOAEL	No-observed-adverse-effect level/Doses sans effets toxiques observables
OMS/WHO	Organisation mondiale de la Santé/ World Health Organization
SCADA	Supervisory control and data acquisition/Système d'acquisition et de contrôle de données
SI	Système international d'unités
RQEP	Règlement sur la qualité de l'eau potable
USEPA	Agence américaine de protection de l'environnement/United States Environmental Protection Agency
UTEP	Usine de traitement d'eau potable

LISTE DES ANNEXES

Annexe A – Photo du montage des sondes (avec une seule sonde).....	94
Annexe B – Courbes des pertes de hap et de btex Pour le kérosène, l’essence et le diésel (ESSAIS DE SENSIBILITÉ)	95
Annexe C – Calcul de l’Évaporation du benzène	97
Annexe D – sélection et la calibration des sondes selon le type de déversements possibles selon les normes/recommandations hors-Québec	99
Annexe E – Signaux des sondes E et G à l’usine Atwater.....	100

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

Les déversements d'hydrocarbures représentent un risque pour les sources, les infrastructures de traitement et de distribution d'eau potable. Le déraillement désastreux d'un train transportant des hydrocarbures à Lac Mégantic (Québec) en 2013 a causé la mort de 43 personnes et la fermeture de l'ensemble des prises d'eau potable sur la rivière la Chaudière. À Longueuil, la fuite de 28 000 litres de diésel dans l'usine d'eau potable en 2015 a causé un avis de non-consommation ciblant près de 300 000 personnes, et la distribution de plus de 400 000 litres d'eau embouteillée. Les sources d'eau localisées en milieu urbain sont particulièrement vulnérables à des contaminations en hydrocarbures reliées au transport routier, maritime ou ferroviaire. De plus, les pipelines représentent une menace particulière considérant les volumes transportés et leur passage à proximité des sources d'eau potable. La construction de tels pipelines est par ailleurs soumise à une pression politique grandissante pour protéger les usines d'eau potable des déversements potentiels, comme le montre l'annulation de la construction de l'oléoduc Énergie Est par TransCanada. Les pipelines existants représentent aussi une menace, influencée par l'entretien des pipelines par les gestionnaires de compagnies pétrolières. Par ailleurs, les activités d'exploitation, de production et de raffinage du pétrole sont susceptibles de générer des rejets intentionnels ou non d'hydrocarbures. Finalement, des rejets accidentels peuvent survenir à tous les étapes dans la chaîne de procédés. Toutes ces sources de déversements représentent des risques de contamination aiguë et ponctuelle de sources d'eau.

Les conséquences d'un déversement dépendent du volume et type produit déversé, mais aussi de la proximité du déversement des prises d'eau. La durée du déversement est également un facteur important à considérer. L'entrée d'hydrocarbures dans l'usine de traitement et/ou dans le réseau est non désirable puisqu'elle pourrait entraîner des conséquences graves. En effet, les usines ne sont pas conçues ni équipées pour traiter des déversements exceptionnels d'hydrocarbures. La contamination par des hydrocarbures des unités de traitement dans l'usine puis éventuellement du réseau pourrait causer des dysfonctionnements dans la filière de traitement, en plus d'apporter des défis majeurs de décontamination subséquente de l'usine et du réseau. Hormis les effets d'un déversement sur les infrastructures de traitement d'eau potable, les hydrocarbures, notamment le

benzène, sont des composés cancérogènes normés. Bien que ces normes soient établies pour une exposition chronique aux contaminants ciblés, un dépassement de ces normes apparaît peu acceptable à court et moyen terme. Par ailleurs, le seuil olfactif de détection de certains composés des mélanges pétroliers est très faible et bien souvent inférieur aux valeurs normées. Ainsi, des concentrations en hydrocarbures en dessous des normes établies pourraient engendrer des plaintes de consommateur, et surtout mener à la perte de confiance envers leur eau potable.

La contamination prolongée d'une source d'eau par un volume significatif d'hydrocarbures nécessiterait le recours à une prise d'eau alternative (si possible) et/ou la distribution d'eau potable au citoyen, ce qui occasionne des coûts importants pour les municipalités affectées. Les déversements d'hydrocarbures ont aussi des conséquences graves sur la vie aquatique et les écosystèmes du milieu. Les hydrocarbures peuvent être bioaccumulés dans les organismes aquatiques, ce qui rend les organismes affectés impropre à la consommation tout au long de la chaîne alimentaire, incluant pour les humains.

Les usines de traitement de l'eau potable au Québec ne sont pas dotées de procédés de traitement capables de répondre à une contamination importante en hydrocarbures. Compte tenu de la gravité des conséquences d'un déversement important, la détection rapide et en continu des hydrocarbures en temps réel directement à la source est hautement désirable. Une telle détection permettrait en effet de vérifier la concentration des hydrocarbures présents à la source à l'aide d'instruments de laboratoire. Cette vérification permettrait de procéder au moment opportun à une fermeture préventive du pompage d'eau brute avant l'entrée de concentrations excessives hydrocarbures dans l'usine pour protéger les infrastructures et la qualité de l'eau potable produite. Des sondes de suivi en continu sont disponibles sur le marché avec des affirmations de performance de détection de divers composés présents dans les mélanges d'hydrocarbures. Cependant, ces sondes n'ont pas été développées pour des applications reliées à l'eau potable, et utilisent des technologies variées qui n'ont pas encore été testées pour des concentrations en hydrocarbures réalistes d'un déversement à proximité d'une prise d'eau.

Cette étude vise à évaluer différentes sondes de détection en continu d'hydrocarbures dans des sources de surface servant à la production d'eau potable. Spécifiquement, 8 sondes utilisant différentes technologies ont été évaluées pour établir: (i) les seuils de détection pour différents mélanges d'hydrocarbures (essence, diésel, kérosène), (ii) l'impact de la température et de turbidité

sur la justesse de la mesure, (iii) leur facilité d'utilisation et de maintenance, particulièrement leur susceptibilité à l'encrassement. Finalement, des recommandations sont émises sur l'utilisation et l'application pratique de ces sondes dans les usines par les gestionnaires d'eau potable.

1.2 Structure du mémoire

Ce mémoire présente d'abord une revue faisant l'état des connaissances et identifiant les besoins en recherche en lien avec la détection en ligne des hydrocarbures dans l'eau. Par la suite, les objectifs de recherche, les hypothèses posées et la méthodologie appliquée pour y répondre sont exposés. L'ensemble des résultats obtenus dans ce projet de recherche sont ensuite présentés et discutés. Finalement, des recommandations sont émises aux municipalités et gestionnaires d'eau potable pour l'application des sondes testées dans leurs installations.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce mémoire vise l'évaluation de sondes pour la détection rapide d'hydrocarbures aux prises d'eau brutes dans le but de protéger les usines de traitement d'eau potable face à d'éventuels déversements de produits pétroliers. La présente revue résume l'état des connaissances en lien avec la détection des hydrocarbures dans l'eau, incluant leur nomenclature et la composition des mélanges d'hydrocarbures, les concentrations typiquement mesurées à l'eau brute en situation normale (absence de déversement) ou en cas de déversement, les normes établies pour ces composés dans l'eau potable et les seuils olfactifs à partir desquels ils peuvent être détectés par les consommateurs. Finalement, une revue des méthodes d'analyse laboratoire et terrain est effectuée, avec une emphase sur les différentes technologies terrain testées dans la littérature pour des eaux de surface, leurs forces et leurs faiblesses.

2.1 Types et caractéristiques des produits pétroliers

2.1.1 Formes et nomenclature

On entend par hydrocarbure toute molécule organique composée exclusivement d'atomes d'hydrogène (H) et de carbone (C), donc de formule chimique C_xH_y . Le nombre d'atomes de carbone (x) et d'hydrogène (y) peut varier d'un hydrocarbure à l'autre, de même que la configuration spatiale et/ou structurale des molécules de carbone et d'hydrogène. Les isomères sont des molécules de même formule moléculaire, mais de configurations structurales (isomères de structure) ou spatiales (stéréoisomères) différentes. On distingue de plusieurs isomères d'hydrocarbures pour une formule chimique donnée. Par exemple, 1-butène et 2-butène sont des isomères de structure, car le lien double se trouve à un lien C-C différent, tandis que le cis-2-butène et le trans-2-butène sont des stéréoisomères, car leur formule développée plane est la même ($CH_3-CH=CH-CH_3$), mais leur orientation spatiale diffère (groupement CH_3 du même côté ou sur des côtés différents) (Hart, Hadad, Craine, & Hart, 2011). La Figure 2-1 illustre des exemples d'isomères pour les hydrocarbures de formule C_4H_8 .

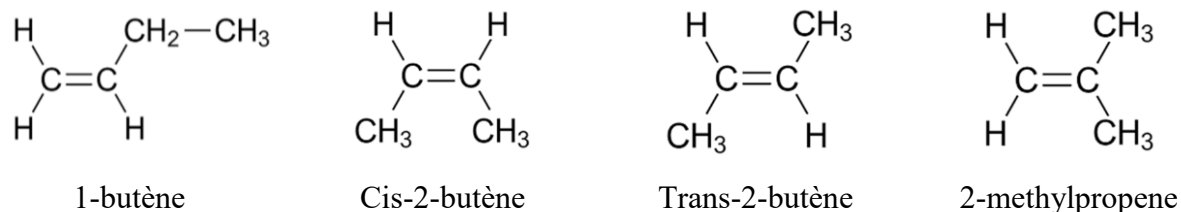


Figure 2-1. Isomères de structure et stéréoisomères

Les hydrocarbures peuvent être classés selon la saturation de leurs liens (alcane, alcène, alcyne) et leur géométrie (linéaire, ramifié, cyclique), tel qu'illustré à la Figure 2-2. La famille des alcanes (paraffine) correspond à des hydrocarbures dont tous les liens sont saturés en hydrogènes (simples). Au contraire, les familles des alcènes (oléfines) et des alcynes contiennent au moins un lien double ou triple respectivement (insaturés). Les liens doubles et triples de ces composés sont moins forts que les liens simples et bloquent toute rotation possible, ce qui occasionne la stéréoisomérisation. Les alcanes, alcènes et alcynes peuvent être linéaires, ramifiés ou cycliques. Les hydrocarbures ramifiés possèdent des branches qui brisent leur linéarité, tandis que les hydrocarbures cycliques possèdent au moins un anneau formé de trois atomes de carbones ou plus. Parmi les hydrocarbures cycliques, on distingue les alcènes cycliques dits aromatiques, possédant un anneau composé d'au moins six atomes de carbones reliés en alternance par des liens simples et doubles. Cette structure de cycle aromatique est aussi communément appelé noyau benzénique, et il s'agit d'un système de résonance. La résonance permet la délocalisation des électrons π , et augmente la stabilité du système. Finalement, les hydrocarbures non-aromatiques sont classés aliphatiques (Fingas, 2015).

Dans la famille des hydrocarbures aromatiques, on distingue les BTEX formés d'un seul cycle aromatique, et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) composés de plusieurs cycles. Les BTEX regroupent le benzène (C_6H_6), le toluène, l'éthylbenzène et le xylène (3 isomères de formule C_8H_{10}). Les HAP regroupent tous les composés aromatiques possédant et étant composé exclusivement de plus d'un anneau benzène, tels que le naphthalène, le benzo[a]pyrène et le pyrène. Les HAP possèdent un grand système de résonance dû à leurs multiples anneaux benzéniques. Les composés organiques volatils (COV) regroupent tous les composés organiques qui peuvent se trouver sous forme gazeuse dans l'atmosphère à température ambiante. L'ensemble des BTEX, ainsi que quelques composés non-aromatiques et HAP se retrouvent dans ce groupe (Fingas, 2015).

Le terme « hydrocarbures pétroliers totaux » (HPT) est communément utilisé en chimie analytique des hydrocarbures. Contrairement à ce que laisse entendre ce terme, il ne s'agit pas de la somme de tous les composés C-H dans un mélange. Les HPT sont définis selon la méthode analytique utilisée pour les quantifier. Étant donné qu'il n'existe aucune méthode capable de quantifier la somme totale de centaines, voire de milliers, d'hydrocarbures potentiellement présents dans les composés pétroliers, les HPT (quantité et composés) varient selon la méthode utilisée (Fingas, 2015).

Finalement, plusieurs organismes (OMS, USEPA et le ATSDR) classifient les hydrocarbures selon leur nombre de « carbone équivalent », ou CE. Le carbone équivalent de la famille des n-alcanes correspond au nombre d'atomes de carbone dans leur chaîne (e.g. n-hexane a un CE de 6 puisqu'il possède 6 atomes de carbone dans sa chaîne). Pour les autres composés, leur CE est calculé selon leur température d'ébullition. Le benzène, qui a un point d'ébullition entre celui du n-hexane et du n-heptane, a un CE de 6,5 ((ATSDR), 1999).

Composés chimiques

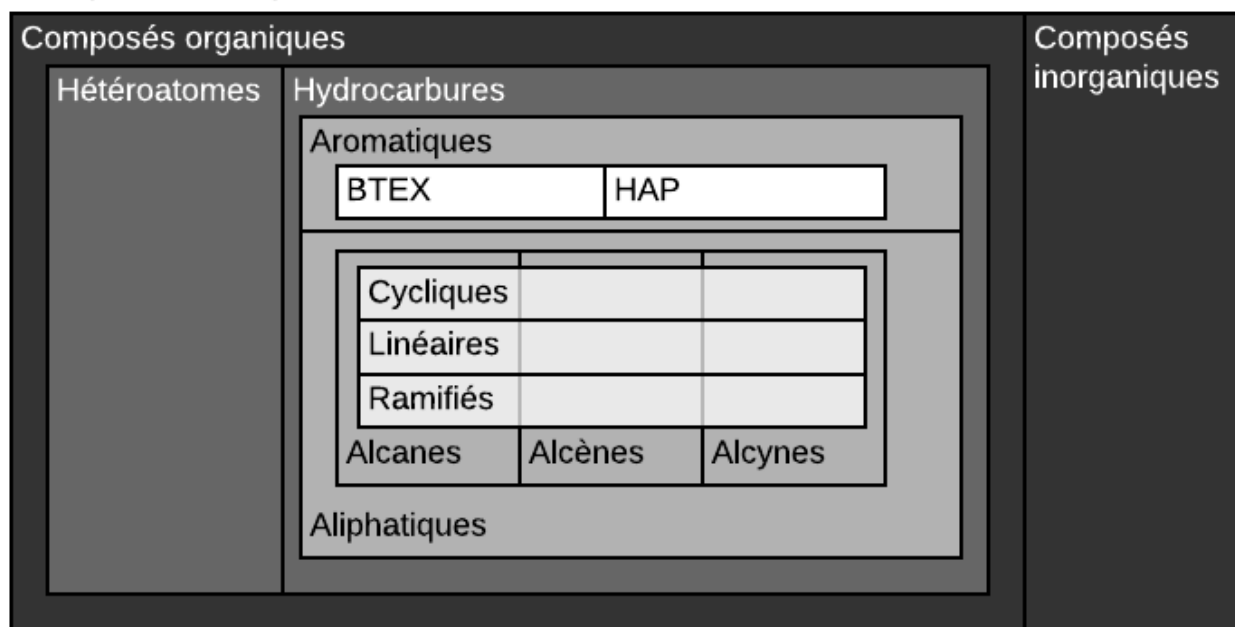


Figure 2-2. Classification des hydrocarbures

2.1.2 Mélanges d'hydrocarbures

Le pétrole brut est un produit organique naturel extrait de formations géologiques souterraines, de sable ou de schiste bitumineux. Il a été formé par la décomposition d'organismes marins (algues et plancton) sous pression et à haute température. Selon sa viscosité, le pétrole brut peut être léger, moyen, lourd ou extra-lourd. Il contient principalement des hydrocarbures, mais également des traces de métaux et des produits azotés, oxygénés et soufrés (Boudreau, Sinotte, & Defo, 2015). Le pétrole brut est un mélange complexe de milliers de composés organiques. Son pourcentage d'alcanes cycliques, linéaires, ramifiés, d'aromatiques, et d'alcènes dépend de sa source. Le pétrole brut est raffiné et valorisé en essence, diésel, kérosène, etc. par des procédés de distillation fractionnée. Chacun des sous-produits du pétrole présente des propriétés différentes, en particulier la viscosité qui varie de très faible pour l'essence à très élevée pour le pétrole brut (Fingas, 2015). La solubilité dans l'eau est généralement faible et maximale pour les mélanges plus légers (Tableau 2-1). Le procédé de distillation fractionnée utilise la différence de points d'ébullition pour séparer les composés lourds des molécules plus légères (Figure 2-3). Il consiste à chauffer un mélange jusqu'à ce qu'un ou plusieurs de ces composés s'évaporent. Les vapeurs sont alors condensées à un étage supérieur de la colonne de distillation tandis que la phase liquide demeure sur l'étage en question. La superposition de multiples étages permet de séparer le liquide entrant dans la colonne en plusieurs fractions. Le fractionnement du pétrole brut produit de multiples mélanges d'hydrocarbures (Longman, 2008). Ainsi, l'essence est composée de produits plus légers que le diésel. Aussi, même pour un mélange d'hydrocarbures spécifique comme l'essence, la composition peut varier d'une raffinerie à l'autre et d'une saison à l'autre. Ces variations sont dues aux additifs et aux choix de températures de séparation pour optimiser le carburant pour diverses fonctions, comme la volatilisation de l'essence (Kumar & Renshaw, 2016).

Tableau 2-1. Propriétés de différents mélanges d'hydrocarbures, adapté de (Fingas, 2015)

Propriété	Unité	Essence	Diésel	Pétrole brute léger	Pétrole brut lourd
Viscosité	mPa•s à 15 °C	0,5	2	5-50	50-50 000
Densité	g/mL à 15 °C	0,72	0,84	0,78-0,88	0,88-1,00
Point d'inflammabilité	°C	~35	45	~30	~30 à 60
Solubilité dans l'eau	mg/L	200	40	10-50	5-30
Point d'écoulement	°C	-	~35 à ~10	~40 à 30	-40 à 30
Densité API	-	65	35	30-50	10-30
Tension interfaciale	mN/m à 15 °C	27	27	10-30	15-30
Fraction de distillation	% distillé à				
	100 °C	70	1	2-15	1-10
	200 °C	100	30	15-40	2-25
	300 °C	-	85	30-60	15-45
	400 °C		100	45-85	25-75
	Résiduel		-	15-55	25-75

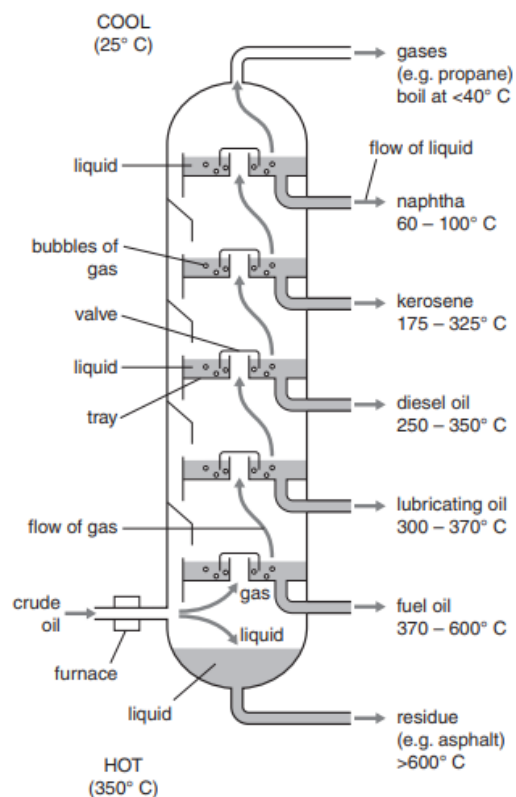


Figure 2-3. Distillation fractionnée du pétrole brut en mélanges d'hydrocarbures, tiré de (Longman, 2008)

Le Tableau 2-2 présente la composition de l'essence, du diésel et de deux types de pétrole brut. L'essence automobile est un mélange d'hydrocarbures légers (C_4 à C_{12}) composé typiquement d'alcanes (45-50 % massique), d'alcènes (5-10%), de cycloalcanes (5% massique), et d'aromatiques (20-50 % massique) (Tableau 2-2). Le pourcentage volumique de benzène maximal dans l'essence est de 1,3 et 1,5 % aux États-Unis et au Canada respectivement (CornellLaw, 2018; EnvironnementCanada, 2018). Comparativement à l'essence, le diésel et le pétrole brut (lourd ou léger) contiennent peu de BTEX (0,01 à 2,5% massique pour le pétrole brut léger) mais contiennent relativement plus des HAP. Les HAP sont présents en faible quantité dans le diésel (0-5% massique) et en grande quantité dans le pétrole brut (10-40% massique) (Tableau 2-2).

La composition de l'essence varie selon la provenance du pétrole brut à partir duquel elle est extraite, le procédé de raffinement utilisé et les additifs (agents antidétonants, détergents, agents antirouille, antioxydants, agents anti glace, agents anti plomb communément appelé « lead scavenger») ajoutés pour optimiser sa performance. Les raffineries varient aussi leur mélange d'essence pour répondre aux changements de températures saisonnières, favorisant les composées plus volatiles en saison froide (L'heureux, 2016). Des composés comme l'éthanol et le méthyl tert-butyl éther (MTBE) sont aussi ajoutés pour augmenter l'indice d'octane (résistance à l'autoallumage d'un carburant donné).

Tableau 2-2. Composition en pourcentage massique typique de l'essence, du diésel et du pétrole brut (léger et lourd), adapté de (Fingas, 2015)

Groupe	Essence	Diésel	Pétrole brute léger	Pétrole brut lourd
Saturé	50-60	65-95	55-90	25-80
<i>Alcanes</i>	45-55	35-45	40-85	20-60
<i>Cycloalcanes</i>	5	25-50	5-35	0-10
Alcènes	5-10	0-10	-	-
Aromatiques	25-40	5-25	10-35	15-40
<i>BTEX</i>	15-25	0,5-2,0	0,1-2,5	0,01-2,0
<i>PAH</i>	-	0-5	10-35	15-40
Composés polaires	-	0-2	1-15	5-40
<i>Résine</i>	-	0-2	0-10	2-25
<i>Asphaltène</i>	-	-	0-10	0-20
Soufre	0,02	0,1-0,5	0-2	0-5

2.2 Effets sur la santé humaine, normes et seuils olfactifs

2.2.1 Effets sur la santé des hydrocarbures

Les effets nocifs des BTEX et des HAP sur l'humain ont été démontrés dans plusieurs études toxicologiques. Entre autres, l'exposition aux BTEX et HAP cause des problèmes respiratoires, des irritations de la peau, mais aussi des effets cancérigènes, tératogènes et mutagènes. Parmi ces composés, le benzène et le benzo[a]pyrène sont particulièrement préoccupant au niveau des effets sur la santé humaine en raison de leur potentiel cancérigène, tératogène et mutagène démontrés par plusieurs études ((USEPA), 1998; Institut national de la santé publique du Québec (INSPQ), 2013; Santé Canada, 2016). La voie d'exposition la plus fréquente et à risque est l'inhalation, suivie de l'ingestion.

Contrairement aux composés BTEX et HAP, les effets à la suite d'expositions courtes ou prolongées à des mélanges d'hydrocarbures, ainsi que les interactions entre leurs composés (sous-produits par exemple) ont été peu étudiés. Cependant, l'INSPQ rapporte: « les symptômes notés comprennent surtout des céphalées ; des vertiges ; des nausées ; des vomissements ; une irritation de la peau, des muqueuses (principalement du nez et de la gorge) et des yeux ainsi que des problèmes respiratoires (principalement une gêne respiratoire et de la toux) » ((INSPQ), 2015). Ces symptômes perdurent de quelques heures à quelques jours, leur sévérité étant dépendante de la durée de l'exposition, de la concentration d'exposition, et de la source de contamination. Peu d'études à long terme ont été effectuées sur l'exposition chronique aux hydrocarbures. Cependant, « quelques études réalisées avec des marqueurs biologiques, chez des personnes exposées au pétrole brut, ont révélé la présence d'anomalies enzymatiques et cellulaires ou de mutations chromosomiques, ce qui témoigne de potentielles atteintes à long terme. Ces constats ne peuvent toutefois pas être extrapolés, car ils n'ont été établis qu'à partir d'une seule population située près d'un naufrage particulier » ((INSPQ), 2015). Finalement, seuls les hydrocarbures sous forme dissoute sont associés à des effets toxiques aigus, et non les fractions émulsionnées ou adsorbées (Landrum, Reinhold, Nihart, & Eadie, 1985; McCarthy, Jimenez, & Barbee, 1985).

L'Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) a recensé les effets toxicologiques de plusieurs mélanges d'hydrocarbures ((ATSDR), 1999). Des mises en garde sont émises au niveau des recommandations sur les seuils d'exposition acceptables, considérant l'information

limitée à ce sujet dans la littérature, la variabilité dans la composition des mélanges ainsi que la dénaturation des produits dans l'environnement une fois déversés. Le niveau minimum de risque ou Minimum Risk Level (MRL) est une estimation du niveau d'exposition à une substance dangereuse jugé sans risque appréciable d'effets nocifs non cancérogènes pour une durée d'exposition donnée. Les MRL définis pour l'exposition par l'air sont exprimés en parties par million (ppm) ou en mg/m^3 , tandis que ceux définis pour l'exposition par ingestion sont définis en $\text{mg}/\text{kg}/\text{jour}$. Aucun MRL n'est défini pour l'exposition par voie dermique aux hydrocarbures. L'exposition est considérée aigüe si sa durée est inférieure à 14 jours, intermédiaire entre 14 et 364 jours et chronique au-delà d'un an.

Le kérosène et les carburateurs de type kérosène (JP-5, JP-7 et JP-8) sont formés d'hydrocarbures ayant de 9 à 16 carbones et le JP-4 de 4 à 16 carbones. Ils sont donc des mélanges légers, principalement aliphatiques, avec 10-20% de composés aromatiques et aucuns HAP. L'exposition au kérosène se fait principalement par voie cutanée et par les yeux. Elle peut entraîner des problèmes respiratoires, gastriques, neurotoxiques et hépatiques ((ATSDR), 1995). Le MRL défini pour le kérosène est de $853 \text{ mg}/\text{m}^3$ pour une exposition de 90 jours pour le JP-5 et le JP-8. Étant donné l'absence de valeurs dans la littérature, il n'y a pas de MRL défini pour des expositions aiguës ou chroniques, ni pour des expositions par voie orale.

Dans le cas de l'essence, une exposition aiguë par inhalation, ingestion ou contact dermique provoque l'irritation des muqueuses (nez et bouche) ou de la peau. À plus haut degré d'exposition, l'inhalation ou l'ingestion d'essence peut causer des symptômes d'étourdissement, d'euphorie, de nausées, de maux de tête et de somnolence, voire même à des problèmes respiratoires tels que des pneumonites et des œdèmes pulmonaires (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), U.S. Department of Health and Human Services, & Public Health Service, 1995). L'exposition chronique aux vapeurs d'essence est associée à des atteintes neurologiques permanentes (difficultés verbales et motrices). Il est cependant difficile de départager si ce sont les hydrocarbures ou les additifs présents dans l'essence qui causent ces effets nocifs. Aux États-Unis, l'USEPA établit le seuil d'exposition chronique par inhalation à l'essence à $2,1 \times 10^{-3}$ ppm, basé sur des études animales (rats). Finalement, l'IARC et le US EPA classifient l'essence comme possiblement cancérogène à l'être humain ((EPA), 1987; (IARC), 2012).

Dans le cas du diésel, une exposition dermique chronique peut causer des dermatites (eczéma), et l'inhalation de ses vapeurs peut occasionner des étourdissements, des maux de tête, de l'euphorie, des vomissements, voire des problèmes pulmonaires (pneumonite) ((ATSDR), 1995). Néanmoins, une exposition à court-terme au diésel n'augmente vraisemblablement pas le risque de développer un cancer. Peu d'études ont été complétées sur la toxicité du diésel, mais ses effets sont jugés similaires à ceux du pétrole et du kérosène (Chilcott, 2006).

2.2.2 Goûts et odeurs des produits pétroliers

Bien qu'il soit naturel de supposer qu'une eau avec un goût ou une odeur désagréable soit impropre à la consommation, il existe plusieurs exemples qui démontrent que ce n'est pas nécessairement le cas si on se réfère à des seuils d'exposition. Cependant, les consommateurs évaluent la qualité de leur eau principalement selon des critères esthétiques, et basent leur confiance dans l'eau du robinet sur ces critères. Il faut donc considérer les niveaux faibles de contaminants associés à des problèmes de goûts et odeurs, même s'ils n'occasionnent pas de problèmes de santé.

La quantification des seuils olfactifs est un procédé complexe car il existe des différences marquées d'odorat selon les individus. Certains consommateurs sont plus susceptibles aux goûts et odeurs que d'autres. Aussi, pour un même individu la perception des odeurs peut varier au cours de la journée. La qualité de la matrice d'eau utilisée pour les essais de goûts et odeurs, incluant la dureté par exemple, influence aussi les seuils olfactifs (Young, Horth, Crane, Ogden, & Arnott, 1996). Les produits de désinfection peuvent également réagir avec la matière organique ou d'autres composés présents dans l'eau pour produire des sous-produits plus ou moins odorants comparativement au produit mère. Dans le cas des produits pétroliers, le chlore est connu pour se substituer avec l'hydrogène. Le benzène réagit avec le chlore pour former du chloro ou dichlorobenzène selon une réaction électrophilique de substitution mais seulement en présence d'un catalyseur (Chelain, Lubin-Germain, & Uziel, 2015). Lahaniatis, Bergheim, Kotzias, and Pilidis (1994) ont identifié que tous les 13 isomères chlorés de benzène pouvaient être formés lors de la chloration de l'eau (même la forme saturée, soit l'hexachlorobenzène), quoique le monochlorobenzène était le produit dominant. Cependant, la cinétique de réaction avec le benzène était lente comparativement à celle avec le phénol (différence d'au moins deux ordres de grandeur).

La Tableau 2-3 présente les seuils de goûts et odeurs mesurés par différentes études pour différents composés présents dans les mélanges d'hydrocarbures. Le seuil olfactif varie de 0,3 µg/L pour le

1,4-dichlorobenzène à 1800 µg/L pour les xylènes. Aussi, pour un même composé, le seuil olfactif peut varier par un facteur de 50-100 X (toluène, éthylbenzène, xylènes). Bien que des seuils soient identifiés pour les composés des produits pétroliers, peu d'études quantifient le seuil olfactif des mélanges pétroliers dans l'eau comme l'essence et le diésel. Les seuils olfactifs étant dérivés pour un seul constituant dans l'eau, il est difficile d'estimer l'effet additif lorsque plusieurs composés odorants sont présents. L'OMS indique cependant les seuils olfactifs sont plus faibles pour les mélanges pétroliers que pour leurs composés constituants lorsque plusieurs hydrocarbures y sont mélangés (World Health Organization (WHO), 2004). Ce phénomène pourrait être dû à la vaporisation des molécules qui diverge grandement entre leur présence à l'état pur ou dans un mélange (J. Green & Trett, 1989). McKee, Laverty, and Hertel (1972) rapportent un seuil olfactif avec une concentration minimum de 5 µg/L d'essence dans l'eau ce qui représente un seuil très faible. Par ailleurs, les auteurs reportent que la plupart des consommateurs peuvent détecter l'essence dans l'eau à des concentrations de 500 µg/L.

Tableau 2-3. Seuils olfactifs et gustatifs de BTEX, HAP et composés organo-chlorés

Composé	Seuil de détection (µg/L)	Référence
MTBE	15 (odeurs)	(World Health Organisation (WHO), 2005)
Chlorobenzène	40 à 120 (odeurs) et 10 à 20 (goûts et odeurs)	(World Health Organization (WHO), 2004)
1,2-dichlorobenzène	2 à 10 (odeurs) et 1 (goûts)	
1,4-dichlorobenzène	0,3 à 30 (odeurs) et 6 (goûts)	
1,2,3-trichlorobenzène	10 (odeurs)	
1,2,4-trichlorobenzène	5 à 30 (odeurs) et 30 (goûts et odeurs)	
1,3,5-trichlorobenzène	50 (odeurs)	
Toluène	24 à 170 (odeurs) et 40 à 120 (goûts)	
Éthylbenzène	2 à 130 (odeurs) et 72 à 200 (goûts)	
Xylènes	20 à 1800 (odeurs) et 300 (goûts et odeurs)	
Chlorobenzène	190 (odeurs) et 190 (goûts)	(Young et al., 1996)
1,2-dichlorobenzène	200 (odeurs) et 200 (goûts)	
1,3-dichlorobenzène	77 (odeurs) et 190 (goûts)	
1,4-dichlorobenzène	4,5 (odeurs) et 11 (goûts)	
Benzène	190 (odeurs)	
Toluène	960 (odeurs) et 960 (goûts)	
Éthylbenzène	150 (odeurs) et 390 (goûts)	
Naphtalène	2,5 (odeurs) et 25 (goûts)	
Styrène	37 (odeurs) et 94 (goûts)	

2.2.3 Normes d'hydrocarbures dans l'eau potable

Les types de composés pétroliers normés et les concentrations maximales acceptables varient selon les pays, provinces et organismes réglementaires. En raison des évidences épidémiologiques et de la bibliographie disponible sur leur toxicité, les composés les plus sévèrement normés sont le benzène et le benzo[a]pyrène. Les normes établies visent à minimiser l'exposition chronique à long terme pour le contaminant ciblé. Les concentrations maximales acceptables sont calculées selon des études épidémiologiques ou à partir d'études animales ajustées par des facteurs de conversion humaine. Les valeurs sont généralement normalisées pour un risque acceptable après une exposition de 70 ans avec une consommation de 1,5 à 2 litres par jour.

Santé Canada et l'Organisation mondiale de la santé (OMS) proposent des recommandations pour tous les BTEX et pour le benzo[a]pyrène (Tableau 2-4). Les concentrations maximales acceptables (CMA) définies par Santé Canada varient entre 0,04 µg/L et 140 µg/L selon le composé, tandis que les concentrations seuils définies par l'OMS sont beaucoup plus élevés (de 0,7 µg/L à 700 µg/L), soit des valeurs environ 10 fois plus grandes (Tableau 2-4). Les normes québécoises de benzène et de benzo[a]pyrène sont similaires aux normes européennes. En effet, la norme de benzène dans l'eau potable est de 1,0 µg/L en Europe, soit légèrement plus élevée que celle fixée au Québec (0,5 µg/L), ce qui est inférieur aux seuils nord-américains (5 µg/L) et de l'OMS (10 µg/L). Aussi, le benzo[a]pyrène est normé à 0,01 µg/L au Québec et en Europe, tandis que les seuils établis aux États-Unis sont 20 fois plus élevés. Finalement, des recommandations ont été émises par Santé Canada pour les composés T, E, X non normés au Québec. Ces mêmes composés sont assujettis à des normes jusqu'à 100 fois plus élevées aux États-Unis. Les normes TEX de l'USEPA sont basées sur des doses sans effets toxiques observés (NOAEL en anglais) en considérant les résultats d'études *in vivo* incluant (i) l'augmentation du volume des reins observés sur des rats, (ii) les modifications histopathologiques des reins et du foie chez les rats et (iii) la diminution du poids corporel et de la survie de rats mâles pour les T, E, X, respectivement. Quant à Santé Canada, l'organisme se base sur (i) les effets neurologiques observés dans des études sur des travailleurs, (ii) les effets observés lors d'étude animales (rats, souris) sur les reins, la perte de poids le foie et l'hypophyse et les effets neurologiques pour émettre ses recommandations (Santé Canada, 2014a).

Les différences observées pour les normes de benzène s'expliquent par des différences au niveau de la considération du risque, mais aussi par la mise à jour plus récente de certaines des normes

et/ou recommandations. En effet, les normes américaines moins sévères de benzène datent de 1989 (et maintenu dans leur révision USEPA (2017)). Les normes québécoises de benzène ont été révisées et maintenues au Québec en 2018, de même que pour Santé Canada en 2017. Les valeurs recommandées par l'OMS pour les composés BTEX datent de 1993 et n'ont pas été mises à jour depuis 2003 ((WHO), 2003). Bien que la norme pour le benzène (MCL) soit fixée à 5 µg/L aux États-Unis, l'USEPA a un objectif de traitement non exécutoire (MCLG) de 0 µg/L. Le seuil MCL est fixé le plus près possible du MCLG, mais considère la traitabilité des contaminants et les coûts de traitement. La norme américaine de benzène (5 µg/L) est basée sur un risque de leucémie à vie se situant entre $2,2$ et $8,0 \times 10^{-6}$, se reposant sur deux études épidémiologiques sur des travailleurs d'une usine de caoutchouc (Rinsky et al., 1981; Rinsky et al., 1987). Ces mêmes études, en plus d'une étude sur la leucémie et lymphome chez des souris (NTP, 1986), ont été pris par l'OMS pour établir son seuil de benzène (10 µg/L) correspondant à un excès de risque de cancer à vie de 10^{-5} . L'étude du National Toxicology Program (NTP, 1986) a été reprise par Santé Canada pour établir sa recommandation de benzène (5 µg/L), se basant sur une consommation d'eau potable de 3,5 Leq/jour et un risque de cancer à vie se situant entre $1,02$ et $2,08 \times 10^{-5}$. L'INSPQ se base également sur cette étude, mais en ajustant la consommation quotidienne à 4,0 Leq/jour et un risque de cancer à vie à 1×10^{-6} , établissant une norme de 0,5 µg/L.

Le MCL et le MCLG fixés par l'USEPA pour le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes sont identiques. En effet, l'USEPA juge qu'il n'y a pas de limite posée par les méthodes analytiques ou les méthodes de traitement pour ces composés et qu'il est donc économiquement et techniquement faisable d'atteindre le MCLG. Les normes du toluène, d'éthylbenzène et des xylènes ont été fixées en 1992, jugées protectrices pour la santé humaine, et elles sont révisées au 6 ans (United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2018). L'USEPA juge donc que seul l'enlèvement supplémentaire du benzène au-delà des normes fixées est souhaitable.

Santé Canada a émis une recommandation maximale (CMA) de 5 µg/L de benzène dans l'eau potable. Cette valeur, similaire à celle de la USEPA, est établie en fonction des risques à la santé humaine liés au cancer. Santé Canada soutient que cette limite est protectrice et considère que l'eau potable est une source mineure d'exposition au benzène, car 98 à 99% du benzène absorbé par les Canadiens non-fumeurs provient de l'air ambiant (Santé Canada, 2009). Quant au toluène, à l'éthylbenzène et aux xylènes, Santé Canada émet des CMA pour tous ces composés basés sur leurs

effets sur la santé humaine, mais suggère également des objectifs esthétiques basés sur les goûts et odeurs de ces composés dans l'eau.

Tableau 2-4. Normes et recommandations des produits pétroliers dans l'eau potable, tiré de ((EPA), 2017; Ministère du Développement durable & Direction des eaux municipales, 2015; Santé Canada, 2009, 2014b, 2016; World Health Organization (WHO), 2011)

Composé	Québec (Norme)	Canada (Recommandation)		California EPA (Norme)	USEPA (Norme)		UE (Norme)	OMS (Recom.)
	CMA (µg/L)	CMA (µg/L)	OE (µg/L)	MCL (µg/L)	MCL (µg/L)	MCLG (µg/L)	CMA (µg/L)	CMA (µg/L)
Benzène	0,5	5	-	1	5	0	1,0	10
Toluène	-	60	24	150	1000	1000	-	700
Éthylbenzène	-	140	1,6	300	700	700	-	300
Xylènes	-	90	20	1750	10 000	10 000	-	500
Benzo[a]pyrène	0,01	0,04	-	0,2	0,2	0	0,01	0,7
HAP totaux*	-	-	-	-	-	-	0,10	-

*somme de benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3-c,d)pyrène.

2.3 Hydrocarbures et eaux de surfaces

2.3.1 Concentrations typiques rapportées dans les eaux de surface

Les hydrocarbures sont présents à de faibles concentrations dans les eaux de surface recevant des rejets urbains et industriels. Le Tableau 2-5 présente les concentrations en BTEX, de C₁₀-C₅₀ (incluant le HAP) et de benzo[a]pyrène rapportées pour différentes eaux de surface en absence de déversement accidentel. Les teneurs en BTEX varient de non détectées à 20 µg/L. La valeur maximale de benzène rapportée est d'environ 5 µg/L en Alberta. Au Québec, les valeurs de benzo[a]pyrène sont typiquement en dessous des limites de détection; une concentration maximale de 0,04 µg/L a été répertoriée (Santé Canada, 2016). Les concentrations en produits pétroliers sont cependant typiquement en dessous des limites de détection.

En conséquence, la détection des hydrocarbures dans l'eau servant de source d'eau potable est relativement rare. Des concentrations supérieures aux limites de détection peuvent néanmoins survenir en période de fonte de neiges (accumulation de polluant sur les banc de neiges) ou lors d'épisodes de pluie (stripage de composés organiques volatils par les gouttes d'eau et ruissellement urbain) (J. Green & Trett, 1989).

Tableau 2-5. Concentrations typiques d'hydrocarbures en eau de surface rapportées au Canada (communication Elham Feizi)

Composé	Province	Concentration (µg/L)	Référence
Benzène	Ontario	<1	(Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), 1999)
	Alberta	0,38 (0,01 à 4,92)	
	Québec	<0,03	(Laliberté, 2010) (Institut national de la santé publique du Québec (INSPQ), 2013)
Toluène	Canada	2	(Otson, Williams, & Biggs, 1982)
Éthylbenzène	Québec	<0,03 (max 2)	(Laliberté, 2010)
o -xylène		<0,3 (max 0,12)	
m/p-xylène		<0,3 (max 0,13)	
C ₁₀ -C ₅₀		<0,3 (max 0,21)	
Benzo[a]pyrène		<0,3	
		<0,01 pour 97,6% des échantillons (max de 0,04)	(Santé Canada, 2016)

2.3.2 Historique des déversements d'hydrocarbures

Un grand nombre de déversements en eau de mer ont été documentés, souvent associés à des accidents de plateformes pétrolières et de transport maritime. Ces études ne sont cependant pas directement transférables aux déversements en eau douce, puisque les volumes déversés, la matrice d'eau, les conditions environnementales (météo, rive, conditions de mélange, etc.) et les conséquences diffèrent.

Le Tableau 2-6 détaille quatre déversements bien documentés de produits pétroliers survenus entre 2013 et 2016, au Québec, en Ontario et en Saskatchewan, et qui ont eu des conséquences sur des prises d'eau de surface. Dans la plupart des cas et pour la majorité des échantillons, les concentrations des contaminants normés à l'eau brute étaient en dessous ou légèrement au-dessus des valeurs réglementées pour l'eau potable. Toutefois, la qualité des suivis analytiques post déversement a été fréquemment jugée comme insuffisante (Barrette, 2018) . Cependant, les municipalités touchées ont dû soit fermer leur prise d'eau brute de façon préventive, soit émettre un avis de non-consommation et procéder à la distribution d'eau embouteillée. Les avis de non-

consommation ont été maintenus pendant plusieurs heures à plusieurs mois selon les cas. Le poids financier associé à de telles catastrophes est très lourd pour les municipalités (> 4 M\$ dans le cas de Lac Mégantic) qui font face à des plaintes de consommateurs et des enjeux politiques et techniques.

Tableau 2-6. Étude de cas de déversements historiques au Canada entre 2013 et 2016, adapté de (Barrette, Prévost, & Dorner, 2017)

Lieu	Date	Type de carburant	Cause	Volume (m ³)	Concentration	Conséquences
Lac Mégantic, QC	6 juillet 2013	Pétrole brut léger	Déraillement de train	5980 au total, 100 dans la rivière	Benzène maximal : 17 µg/l. Benzène et benzo[a]pyrène détectés en aval des estacades. Présence de BTEX au-dessus des seuils de détection pendant plusieurs semaines.	Fermeture préventive de prises d'eau pendant 70 jours. Coûts de 105 000 \$ pour St-Georges et de 4 525 000 \$ pour Lévis/St-Romuald.
Longueuil, QC	14 janvier 2015	Diésel	Fuite d'un réservoir à l'usine d'eau potable dû à la corrosion	28	En dessous des normes. Eau considérée potable, mais seuil olfactif dépassé	Avis de non-consommation pendant une trentaine d'heures suite aux plaintes des citoyens. Coûts de 740 000 \$. 300 000 citoyens touchés.
Gogama, ON	7 mars 2015	Pétrole brut synthétique	Déraillement de train	2600	Sous la norme de consommation, mais détectable	Avis de non-consommation pour les sources d'eau brute affectées pendant 3 mois.
Rivière Saskatchewan Nord, SK	21 juillet 2016	Pétrole brut lourd dilué	Déversement d'oléoduc	225 au total, 90 dans la rivière	2 dépassements des recommandations canadiennes pour le benzène et 14 dépassements pour le benzo[a]pyrène sur un total de 2500 échantillons	55 000 consommateurs touchés. Interdiction d'utilisation de la prise d'eau pendant 55 jours.

2.3.3 Devenir des produits pétroliers déversés

Le devenir des hydrocarbures est défini par la distribution des produits pétroliers dans l'environnement après un déversement. La prédiction du devenir d'hydrocarbures déversés est une

science très complexe, car elle doit tenir compte non seulement de la complexité et de la variabilité des mélanges pétroliers, mais aussi de leur transfert massique, de leur cinétique de dégradation et des conditions du milieu (météo, type de berges, mélange hydrodynamique etc.) (J. Green & Trett, 1989).

D'abord, les hydrocarbures peuvent être déversés dans une source d'eau par ruissellement ou à la suite d'un accident centralisé. Les fuites d'essence provenant des automobiles sur les routes, les fuites de pompes ou de génératrices sur la chaussée, les rejets illégaux, les usines de traitement d'eaux usées, constituent des sources diffuses de contamination d'hydrocarbures dans l'environnement. Elles contribuent à un niveau chronique mais faible de contamination de l'eau. Les déversements plus sensationnels tels que les déraillements de train, les fuites de génératrice en usine, ou les bris d'oléoducs contribuent à une contamination aiguë de l'eau par les volumes importants de pétrole brut ou de produits transformés déversés à court terme (Wang & Stout, 2007).

Une fois déversés, le transport des hydrocarbures dans l'environnement sera défini par les conditions de dissolution, solubilisation, sédimentation et sorption. Parmi ces différents modes de transport, il est difficile de généraliser les facteurs dominants pour tous les hydrocarbures. En effet, chaque composé organique se comportera différemment selon ses caractéristiques et selon les conditions de transport prévalant. Aussi, la température de l'air ambiant, et les conditions de mélange hydrauliques, la température de l'eau, son niveau de salinité, son pH et la présence ou l'absence d'autres composés dans le mélange d'hydrocarbures influencent le devenir de chaque hydrocarbure (J. Green & Trett, 1989). Néanmoins, le transport des hydrocarbures dans l'eau de mer, l'eau saumâtre et l'eau douce avec des paramètres plus ou moins sophistiqués a été modélisé avec succès (Chao, Shankar, & Wang Sam, 2003; Danchuk & Willson, 2008; Herbes & Yeh, 1985; Marcotte et al., 2016; Yapa & Tao Shen, 1994) et des modèles semblables sont en développement pour les eaux de surface au Canada.

En absence de mélange, les produits pétroliers forment une fine couche à la surface de l'eau. Si les hydrocarbures comprennent majoritairement de composés non-volatils, ces composés peuvent empêcher les composés volatils d'être volatilisés et favoriser leur solubilisation dans la colonne d'eau. L'étendue de la nappe de contaminant est reliée aux différences de tension superficielle aux interfaces air-eau, air-pétrole et eau-pétrole. Plusieurs modèles mathématiques ont été suggérés

pour décrire cette distribution (Osamor & Ahlert, 1981; Palczynski, 1987; Vongvisessomjai, Fuh, & Arbhabhirama, 1982).

L'évaporation des hydrocarbures s'effectue à l'interface air-pétrole du déversement. Les composés volatils passent du mélange liquide d'hydrocarbures à l'air. Le vent, les vagues, l'ensoleillement et la chaleur de l'eau et de l'air sont des facteurs accélérant l'évaporation des composés. Aussi, plus le point d'ébullition d'un hydrocarbure est bas, plus celui-ci aura tendance à se volatiliser facilement. En effet, les composés $<C_{15}$ ont typiquement un temps d'évaporation en dessous de 10 jours tandis que l'évaporation des composés $>C_{25}$ est négligeable. En conséquence, 90 à 100% de l'essence et du kérosène peuvent éventuellement s'évaporer; tandis que les pourcentages estimés pour le diésel et le pétrole brut sont de 75% et 30-50% respectivement. Hedgpeth (1978) estime que la demi-vie d'évaporation des composés $<C_{12}$ est de 8 heures. Les composés aromatiques s'évaporent plus lentement que les alcanes pour un même nombre de CE car leurs liaisons intermoléculaires sont plus fortes. Le taux de vaporisation diminue aussi pour les mélanges d'hydrocarbures avec un pourcentage massique de composés volatils faible (Mackay, 1987). Bien que la viscosité du mélange d'hydrocarbures n'influence pas significativement l'évaporation des hydrocarbures, elle influence la distribution du mélange en surface, donc l'aire de contact entre la masse d'hydrocarbures et en conséquence, la superficie d'échange avec l'air (Phillips & Groseva, 1977). Un exemple de calcul de déversement de benzène dans un puit d'eau brute est démontré à l'annexe C.

On entend par dispersion/dissolution le phénomène de diffusion/advection des contaminants dans l'eau. Ce phénomène est contraire à celui de l'évaporation, et permet la distribution du polluant dans la colonne d'eau. La diffusion relève du mouvement brownien des molécules d'eau et de l'uniformisation du potentiel chimique (augmentation de l'entropie du système). Les molécules de contaminant migrent d'un point de haute concentration vers des régions non-contaminées jusqu'à ce que la concentration se stabilise. L'advection est due au mouvement de l'eau. Le mélange des contaminants est aidé par le flux et par le brassage de l'eau (J. Green & Trett, 1989).

Les hydrocarbures peuvent aussi sédimenter si leur gravité spécifique dépasse celle de l'eau. Ce phénomène peut être occasionné par l'adhésion d'hydrocarbures à des particules d'argile, ou par la hausse de la densité du mélange d'hydrocarbures après évaporation/dissolution des composés légers le constituant. La dégradation biologique et chimique de composés moyennement lourds en

sous-produits légers peut aussi augmenter la gravité spécifique d'une partie de la masse d'hydrocarbures (Hedgpeth, 1978). Les films d'hydrocarbures peuvent éventuellement couler au fond de la colonne d'eau et être biodégradés à condition qu'une quantité suffisante d'oxygène dissout soit présente dans l'eau. Finalement, les sédiments d'hydrocarbures peuvent se dissoudre à nouveau dans la colonne d'eau par diffusion ou suite à la remise en suspension des sédiments occasionnée par une perturbation hydraulique quelconque (J. Green & Trett, 1989).

Tel que mentionné dans la section 2.1.2, les hydrocarbures présentent des limites de solubilité très faibles (Tableau 2-1) et sont par conséquent généralement considérés comme insolubles dans l'eau. Aussi, sous des conditions données, le degré de solubilisation de chaque composé pétrolier est influencé par les facteurs physiques et chimiques de l'eau. Le *Handbook of Aqueous Solubility Data* (Yalkowsky & He, 2010) résume plusieurs valeurs de solubilité identifiées dans la littérature à diverses températures. Les limites de solubilité évaluées pour les BTEX et de certains HAP sont présentées au Tableau 2-7.

Tableau 2-7. Limites de solubilité dans l'eau des BTEX et de certains HAP, adapté de (Fingas, 2016)

Molécule	Nombre d'atomes de carbone	Nombre d'anneaux aromatiques	Formule moléculaire	Poids moléculaire	Solubilité dans l'eau (g/L)
Benzène	6	1	C ₆ H ₆	78,112	~1,8
Toluène	7	1	C ₇ H ₈	92,139	0,5-0,6
Éthylbenzène	8	1	C ₈ H ₁₀	106,165	0,15-0,2
m-xylène	8	1	C ₈ H ₁₀	106,165	0,14-0,16
o-xylène	8	1	C ₈ H ₁₀	106,165	0,17-0,2
p-xylène	8	1	C ₈ H ₁₀	106,165	~0,16
Naphtalène	10	2	C ₁₀ H ₈	128,171	0,003
Méthyl-naphtalène	11	2	C ₁₁ H ₁₀	142,197	0,0026-0,0028
Diméthyl-naphtalène	12	2	C ₁₂ H ₁₂	156,233	0,0024
Phénanthrène	14	3	C ₁₄ H ₁₀	178,229	0,001
Fluorène	13	3	C ₁₃ H ₁₀	166,218	0,00008
Chrysène	18	4	C ₁₈ H ₁₂	228,288	0,0000015
Pérylène	20	5	C ₂₀ H ₁₂	252,309	0,0000004

2.4 Détection des hydrocarbures dans les eaux de surface

Plusieurs méthodes de chimie analytique sont disponibles pour identifier et quantifier les produits pétroliers dans l'eau. Elles exploitent toutes une caractéristique physique ou chimique des

hydrocarbures pour les séparer et les quantifier. Les méthodes d'analyse en laboratoire sont plus précises que les méthodes terrain, car elles peuvent quantifier chaque composé individuellement. Les méthodes terrain présentent l'avantage d'être rapides. Cependant, elles permettent seulement la quantification d'une classe d'hydrocarbures, soit les HAP, les BTEX, ou les COV. La différence entre les méthodes laboratoire et terrain est l'étape de séparation propre aux analyses laboratoire. Les méthodes laboratoire utilisent aussi des standards internes pour calibrer l'instrument avant chaque série d'échantillons analysés, et des matrices renforcées pour évaluer le pourcentage de récupération des composés analysés.

2.4.1 Méthodes d'analyse en laboratoire

Les méthodes d'analyse en laboratoire se déclinent en deux étapes : la séparation des composés par chromatographie, et leur quantification par un détecteur à ionisation de flamme (FID) ou par un spectromètre de masse (MS). Des procédures variées d'extraction des hydrocarbures de l'eau ont été développées, en utilisant diverses phases mobiles et stationnaires pour l'extraction (e.g. freon-113, n-hexane, gel de silice, dichlorométhane). Les étapes d'extraction et de préparation des échantillons demandent du temps et peuvent être assez laborieuses. Il existe plusieurs méthodes référencées, incluant : ASTM Method D3328-90 (GC pour HPT), EPA Method 418.1 (infrarouge pour HPT), EPA Method 8265 (spectroscopie de masse avec piège à ions pour COV), CEAEQ MA400-HAP 1.1 (GC/MS pour HAP) et CEAEQ MA. 400 – COV 2.0 (purge and trap et GC pour COV).

La chromatographie gazeuse (GC) est la méthode généralement utilisée pour séparer les composés d'un mélange d'hydrocarbures. Dans l'appareil de GC, l'échantillon liquide est vaporisé, puis une phase mobile gazeuse inerte (i.e. l'hydrogène, l'hélium ou l'azote) est utilisée pour transporter les vapeurs à travers une colonne chromatographique (la phase stationnaire). Les molécules sont alors triées selon leur degré d'affinité avec la phase mobile ou la phase stationnaire. Si la séparation est bien réalisée, les molécules arrivent alors individuellement au détecteur. Dans le cas contraire, la résolution moléculaire ne sera pas détaillée, car il y aura superposition de plusieurs pics chromatographiques (Figure 2-4). La hauteur de la colonne, les constituants de la colonne et de la phase mobile, la vitesse de la phase mobile et la température d'élution jouent un rôle primordial dans la résolution des contaminants (détermination de la largeur des pics). Aussi, plus des molécules ont des propriétés semblables, plus leur séparation est difficile. Ainsi, la séparation

d'énantiomères requiert de colonnes spécifiques. Finalement, le temps de rétention pour une procédure donnée est une caractéristique importante des composés et permet de les identifier.

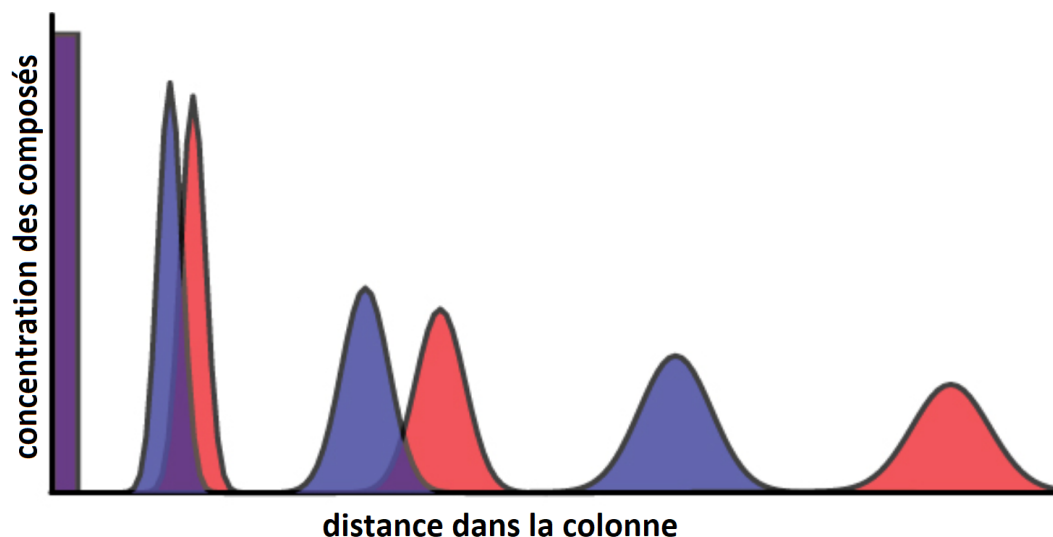


Figure 2-4. Résolution des composés au long de la colonne chromatographique , adapté de ((ASDL), 2013)

La chromatographie liquide est quasiment identique à la chromatographie gazeuse. Elle utilise une phase mobile liquide au lieu d'une phase gazeuse. Elle est cependant très peu utilisée pour l'analyse des hydrocarbures (Fingas, 2016). De nouvelles techniques comme la chromatographie gazeuse en deux dimensions (GC×GC) et la chromatographie liquide à haute pression/haute performance (HPLC) permettent d'obtenir une meilleure résolution et des seuils de détection plus bas (Mao et al., 2009).

Après la phase de séparation, la détection à ionisation de flamme (FID) permet d'identifier les types d'hydrocarbures présents dans le mélange. La FID détecte les ions formés à la suite de la combustion des composés avec de l'hydrogène. La quantité d'ions générée est proportionnelle à la concentration en composés organiques présents dans l'échantillon. Le GC ayant déjà séparé les composés par « classe » de propriétés semblables (e.g. taille, type, poids moléculaire, etc.) dû à leur temps de rétention dans la colonne, la FID permet de quantifier les classes de composés organiques avec la quantité d'ions générée. Les mesures de FID sont rapportées en unité de masse de méthane, c'est à dire la masse de méthane qui aurait donné une réponse d'ionisation équivalente. Le GC-FID permet ainsi de mesurer les hydrocarbures volatils totaux pour plusieurs classes de

produits pétroliers, mais ne permet pas de quantifier chaque composé individuellement (McWilliam & Dewar, 1958).

La spectrométrie de masse permet de quantifier la concentration de composés séparés individuellement. L'aire sous la courbe d'un spectrogramme donne l'abondance relative du composé. Des standards connus de substances deutérés (isotopes d'hydrogène) permettent de transformer la concentration relative en concentration absolue. Le MS fonctionne en transportant des composés à travers un rideau d'électrons pour les ioniser. Les ions sont alors propulsés par un champ magnétique vers une courbe de déviation menant au détecteur. Un aimant à champs magnétique variable est placé sur la trajectoire et dévie les ions de masse plus ou moins lourde vers le détecteur, selon le champ magnétique appliqué (Figure 2-5). En balayant l'intensité de l'aimant, le MS est capable de calculer la masse des ions présents et leur abondance. La concentration relative de la substance peut donc être comparée à celle du standard. Le GC-MS permet donc de séparer et de quantifier la concentration des produits pétroliers. Des techniques plus pointues comme la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) permettent d'améliorer encore les limites de détection. Le MS/MS fonctionne comme le MS, à la différence qu'une chambre de fragmentation est ajoutée avant le détecteur, pour briser les molécules en un ou plusieurs morceaux. Ces fragments sont alors encore triés selon leur masse à l'aide d'un champ magnétique et seul un fragment de masse spécifique atteint le détecteur (et non le composé parent). Le MS/MS offre une plus grande spécificité que le MS, et, pour des mélanges plus complexes sujets à une élution de moindre qualité durant la GC, il peut aider à obtenir une meilleure détection.

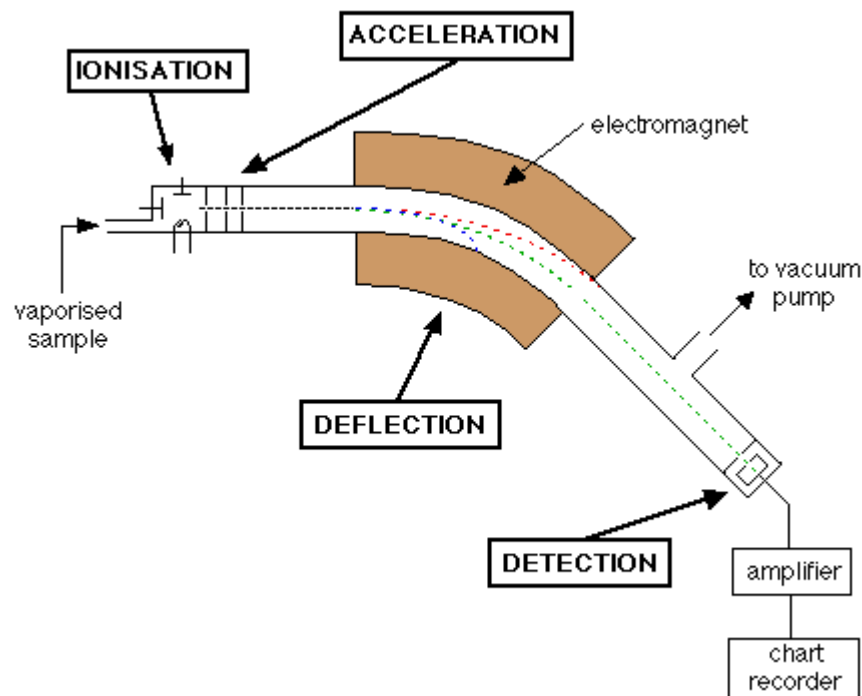


Figure 2-5. Spectrométrie de masse avec la déviation et les trajectoires, tiré de (Clark, 2015)

D'autres méthodes peuvent être utilisées au laboratoire pour la détection des hydrocarbures, incluant : la spectroscopie infrarouge, les méthodes gravimétriques, la détection par UV-Vis et la fluorescence. Ces méthodes ne sont cependant pas utilisées par les laboratoires accrédités (Fingas, 2015). Certaines de ces méthodes sont utilisées pour les mesures terrain, et sont détaillées ci-après.

2.4.2 Méthodes d'analyse sur le terrain

Les méthodes d'analyse terrain utilisent une grande diversité de technologies pour analyser les hydrocarbures dans l'eau, incluant : l'absorption des rayons infrarouges et UV-Vis, la fluorescence, le transfert gazeux, les ondes acoustiques, l'imagerie, l'induction laser, la réflexion infrarouge, etc. Ces méthodes ne sont pas référencées par les organismes réglementaires tels que l'USEPA (États-Unis) ou le MDDELCC (Québec). On distingue deux familles d'analyseurs terrain : le « kit » de laboratoire nécessitant des extractions et des manipulations plus ou moins complexes (Lambert, Fingas, & Goldthorp, 2001), et les analyseurs en continu (sondes) qui sont le sujet de ce projet.

Les technologies infrarouges (IR) pour la détection des hydrocarbures sont déclinées sous plusieurs variations. L'atténuation de la réflexion horizontale totale mesure l'épaisseur du film d'hydrocarbures à la surface de l'eau par l'atténuation du rayon infrarouge (Figure 2-6). Elle

nécessite l'évaporation partielle de l'échantillon, ce qui contribue à une perte des composés organiques volatils (COV). Il existe également des bancs d'essais portatifs permettant d'extraire et de mesurer de façon semi-automatique des échantillons en utilisant la spectroscopie infrarouge. L'extraction se fait soit par un chlorofluorocarbure (CFC), par CO₂ à l'état supercritique ou sur membrane (Yang, 2011).

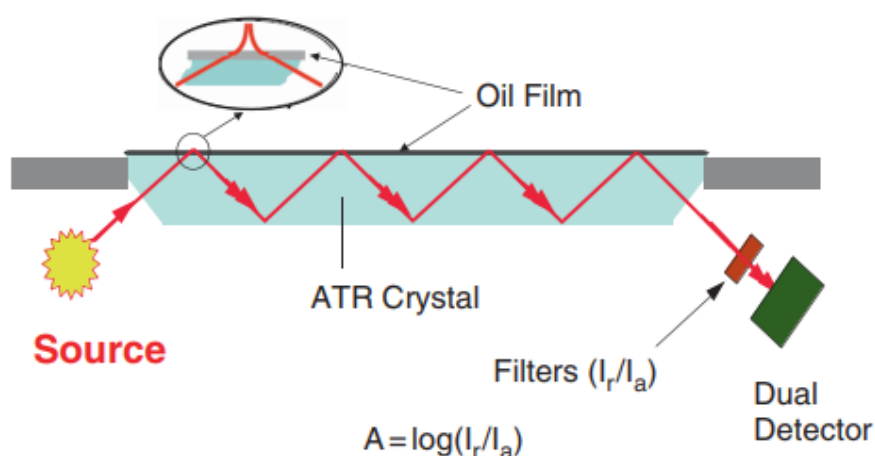


Figure 2-6. Atténuation de la réflexion horizontale totale pour les technologies de spectroscopie infrarouge, tiré de (Yang, 2011)

L'absorbance UV ou UV-Vis est très similaire à l'absorbance IR lors de la spectroscopie (Figure 2-7). Elle mesure la différence d'intensité entre la lumière émise et la lumière captée, donc l'absorbance. La lumière UV est utilisée au lieu du rayonnement infrarouge. L'utilisation de la lumière UV permet une meilleur détection des composés aromatiques (Yang, 2011).

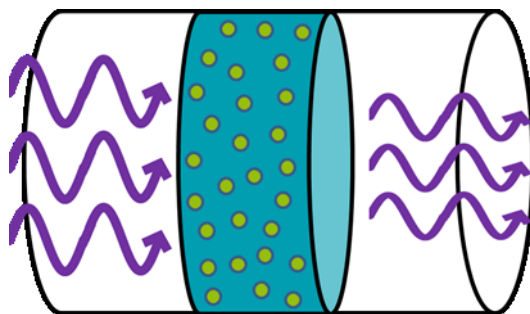


Figure 2-7. L'absorption de la lumière UV par les molécules diminue l'intensité de la lumière. La différence d'intensité permet de mesurer la concentration dans l'eau

La méthode d'induction laser est une méthode spectroscopique qui utilise des lasers (donc une seule longueur d'onde) au lieu de la lumière DEL. Sa technologie repose également sur l'absorbance de la lumière.

La fluorescence utilise également la lumière UV (Figure 2-8). Lorsque les composés aromatiques absorbent ce rayonnement, ils réémettent une longueur d'onde dans le visible (fluorescence). Le système de résonance des noyaux aromatiques leur confère cette propriété. Un détecteur de lumière visible permet donc de faire la corrélation entre l'intensité de la lumière visible et la concentration en hydrocarbures présente dans le mélange. La fluorescence est une méthode très spécifique, car peu de molécules fluorescent à des longueurs d'onde précises (Fingas, 2015).

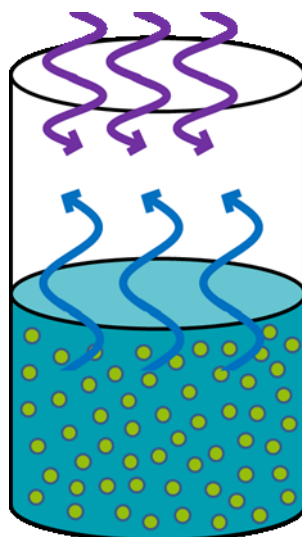


Figure 2-8. La fluorescence UV émet la lumière à une longueur d'onde précise et mesure la lumière émise à une différente longueur d'onde. L'intensité de la lumière émise est convertie en concentration mesurée dans le mélange

La méthode de détection des hydrocarbures par transfert gazeux mesure la concentration de COV dans l'échantillon (Figure 2-9). L'eau est pompée dans un réservoir, puis laissée un certain temps en contact avec l'air dans le réservoir jusqu'à atteinte de l'équilibre par transfert de masse. Une fois l'équilibre atteint, la phase gazeuse est pompée vers des détecteurs de COV dans l'air. Une lumière UV bombarde les molécules gazeuses, arrachant des électrons. Un détecteur par photoionization analyse alors la phase gazeuse pour les molécules chargées positivement.

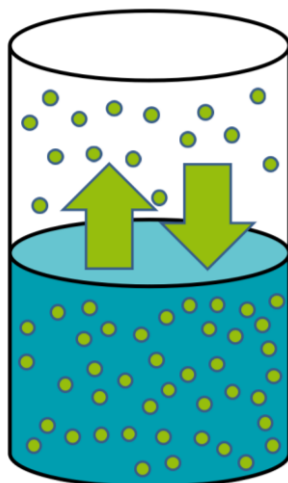
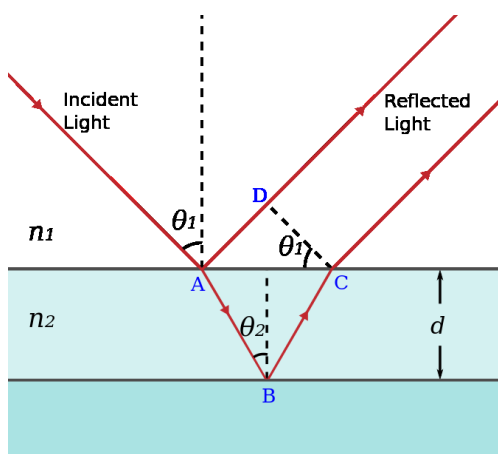


Figure 2-9. La méthode de détection des hydrocarbures par transfert gazeux mesure la concentration de COV qui s'est volatilisée dans la phase aqueuse

Les méthodes de détection acoustique et d'imagerie analysent la surface de l'eau pour détecter la présence de films d'hydrocarbures. Le détecteur balaye la surface de l'eau et enregistre les ondes de lumière ou sonores émises ou reflétées par l'eau. Des interférences engendrées par la présence d'une fine couche (déphasage de la lumière ou des ultrasons) permettent d'estimer l'épaisseur de la nappe (Équation 2-1) ou d représente l'épaisseur de la couche mince, n l'indice de réfraction et θ_1 et θ_2 sont les angles incidents et de réfraction respectivement.



$$2n_2d\cos(\theta_2) = m\lambda$$

Équation 2-1

Figure 2-10. Interférence par une couche mince, tiré de (Nicoguardo, 2016)

2.4.3 Suivi environnemental des hydrocarbures par l'utilisation de sondes terrain

Différents types de sondes sont disponibles commercialement pour détecter les hydrocarbures en continu dans différentes matrices d'eau (eau douce, eau de mer). Ces sondes utilisent les technologies terrain détaillées à la section 2.4.2. En particulier, pour les fins de cette étude, trois technologies ont été recensées : l'absorption UV ou UV-vis, la fluorescence UV et le transfert gaz-liquide. La fluorescence UV est la technologie la plus répandue pour la détection en continu des hydrocarbures (Yang, 2011). Toutes ces technologies sont affectées par les variations de températures (Ito, 1960; Nichols, 1910). Finalement, selon les technologies, différentes familles de composés pétroliers seront détectées, incluant les COV, les huiles, les HAP, et/ou les BTEX.

Selon Pejic, Eadington, and Ross (2007), les facteurs les plus importants à considérer dans le choix d'une sonde de détection en continu des hydrocarbures dans l'environnement incluent la sélectivité de la sonde (pour une ou des formes d'hydrocarbures en particulier) et leur sensibilité pour détecter de faibles concentrations telles que celles mesurées dans les eaux naturelles. Aussi, la rapidité de réponse des sondes à fournir une lecture, la déviation de leur signal à long terme, et leur dégradation selon les variations de température, de salinité, etc. auxquelles elles sont exposées dans l'environnement sont à considérer.

Finalement, les études sur l'efficacité de différents types de sondes en continu pour la détection des hydrocarbures incluant des comparaisons avec des techniques de laboratoire standard sont très rares dans la littérature (Pejic et al., 2007). En particulier, on ne répertorie pas d'étude pour la détection des hydrocarbures dans les sources d'eau brute alimentant les usines de traitement d'eau potable. Aussi, les interférences possibles liées à la matrice d'eau dans laquelle les hydrocarbures sont présents ont peu été étudiées (Pejic et al., 2007).

CHAPITRE 3 HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS

Il y a peu d'informations disponibles sur les capacités des instruments de détection en continu d'hydrocarbures pour des applications d'eaux de surface servant de sources d'eau potable. Il existe plusieurs technologies commercialement disponibles pour la détection en continu de sondes d'hydrocarbures. Chaque fabricant proposant un produit précisant le niveau de sensibilité de leur instrument, sa facilité d'entretien, sa rapidité de réponse et ses bénéfices. Cependant, la sensibilité des sondes est déterminée à partir de la lecture d'un seul composé organique (et non des mélanges d'hydrocarbures) ou d'un mélange standard d'hydrocarbures pour lequel la sonde a été calibrée au préalable. Ainsi, même si la sonde est capable de détecter une gamme de composés organiques, la détection est typiquement optimisée pour un seul de ces composés, alors que plusieurs composés contribuant au signal peuvent être présents.

Les prises d'eau potable en eaux de surface peuvent être contaminées par plusieurs types d'hydrocarbures. De plus, la composition d'un type de mélange d'hydrocarbures (essence, carburant, brut) peut varier d'une compagnie pétrolière à une autre, selon la saison, l'âge du mélange (baisse des composés volatils avec le temps) et, finalement selon son devenir dans l'environnement à la suite d'un déversement. Idéalement, des sondes ne mesurant que les composés ayant une incidence sanitaire permettraient de définir le risque de toxicité à l'eau brute.

Par ailleurs, bien que les notices des fabricants indiquent des seuils de détection de leurs appareils pour des composés cibles dans une matrice d'eau contrôlée (ex, benzène), on ne rapporte pas les limites de détection de ces appareils pour différents mélanges d'hydrocarbures (essence, diésel, pétrole brut) dans des matrices plus complexes. De plus, l'interprétation du signal transmis par les sondes est relative à la famille de composés analysés par la sonde (COV, les huiles, les HAP, BTEX) et au mélange d'hydrocarbures présent (essence, diésel, pétrole brut). Aucun guide n'existe à ce jour pour interpréter le signal transmis par les sondes en fonction d'un mélange variable d'hydrocarbures pouvant être présent à une prise d'eau après un déversement.

Malgré ces défis, les sondes commercialement disponibles représentent néanmoins un atout potentiel pour les producteurs d'eau potable. En effet, une détection en amont ou à la prise d'eau brute de l'usine de traitement d'eau potable (UTEP) à la suite d'un déversement d'hydrocarbures permettrait de protéger les infrastructures de traitement et de distribution d'eau potable. Ces sondes peuvent aussi mesurer en temps réel le potentiel de toxicité présent à une prise d'eau, ce qui

représente un avantage majeur pour la gestion d'une éventuelle fermeture préventive temporaire de la prise d'eau. Les sondes pourraient être utilisées pour établir le niveau de risque associé à la présence de ces contaminants permettant aux exploitants et aux autorités de santé publique d'évaluer la situation en continu et de cibler les suivis analytiques.

L'objectif principal de ce projet est d'évaluer si les sondes en continu peuvent être utilisées pour la détection de faibles concentrations de différents mélanges d'hydrocarbures pouvant être présents dans les sources d'eau potable en temps normal et après un déversement accidentel. Ce projet a été mené pour (i) évaluer la sensibilité de différentes sondes pour différents mélanges d'hydrocarbures; (ii) interpréter le signal transmis par les sondes en fonction du mélange d'hydrocarbures et de sa concentration en composés normés; (iii) évaluer certains facteurs spécifiques aux sources d'eaux brutes pouvant interférer avec la lecture des sondes; (iv) proposer une stratégie d'interprétation des signaux de sondes pour établir un niveau de risque de toxicité.

3.1 Objectifs de recherche

Objectif général : Évaluer la justesse et la précision de mesure de huit sondes de détection en continu des hydrocarbures (3 différentes technologies, 7 fabricants) pour application dans les usines de traitement d'eau potable.

Sous forme de questions : Quelles sondes pourraient être installées aux prises d'eau potable pour protéger les usines de traitements d'eau d'un déversement d'hydrocarbures ?

Pour atteindre cet objectif général, plusieurs objectifs spécifiques sont détaillés ci-après :

1. Déterminer les concentrations seuils en hydrocarbures (essence, diesel, kérosène) dans l'eau brute à partir desquelles les sondes détectent avec fiabilité le mélange d'hydrocarbures.

Cet objectif permettra d'identifier, pour des mélanges d'hydrocarbures pouvant être déversés, la concentration minimale détectée par les sondes.

2. Déterminer la relation entre le signal généré par les sondes et la concentration en benzène (contaminant le plus sévèrement normé) dans le mélange d'hydrocarbures.

Cet objectif permettra de mieux comprendre et interpréter les signaux générés par les sondes par rapport à la concentration potentielle en benzène dans une eau contaminée par

des hydrocarbures. Le benzène représente le contaminant le plus critique dans le contexte normatif d'eau potable au Québec (cancérigène, normé, et présent en teneurs plus élevées comparativement au benzo[a]pyrène).

3. Mesurer l'impact des changements de turbidité et de température dans l'eau sur les lectures des sondes de détection des hydrocarbures.

Cet objectif permettra de caractériser les interférences reliées aux variations saisonnières typiques de la qualité de l'eau brute aux prises d'eau sur les lectures des sondes.

4. Évaluer l'impact de l'encrassement sur les lectures des sondes de détection des hydrocarbures.

Cet objectif permettra d'évaluer si les techniques de nettoyage proposées par les manufacturiers des sondes sont suffisantes pour éviter la détection de faux-positifs.

5. Identifier pour chaque sonde le seuil d'alarme à partir duquel des démarches de protection d'urgence doivent être mises en œuvre à l'usine.

Cet objectif sera répondu en considérant les résultats obtenus pour les objectifs 1 à 4. Il permettra aux gestionnaires d'eau potable de fixer, à partir du type de sonde présente en usine, la valeur du signal seuil pour considérer la fermeture du pompage de l'eau brute, ajuster le traitement ou pour mettre en place des mesures d'urgence à l'usine ou sur le réseau.

3.2 Hypothèses de recherche

En considérant les différentes technologies identifiées pour les sondes de détection en continu d'hydrocarbures, leurs spécificités, et les composés présents dans les différents types de produits pétroliers susceptibles d'être déversés proche d'une source d'eau, les hypothèses suivantes sont émises :

1. Les sondes calibrées pour l'analyse de BTEX sont plus sensibles à la détection de l'essence et du kérosène (mélanges légers) tandis que les sondes calibrées pour la détection de HAP sont plus sensibles au diésel (mélange lourd).

La composition du diésel contient plus d'hydrocarbures lourds (HAP) que de molécules légères (BTEX) et vice versa pour le kérosène et l'essence. Si une sonde est davantage calibrée et programmée pour la détection d'une famille de composés, elle aura plus de facilité à les détecter en basses concentrations.

2. La température influence la lecture des sondes

La température affecte la fluorescence et l'absorbance UV, ce qui pourrait affecter la lecture des sondes utilisant ces méthodes d'analyse. La température affecte également le transfert de masse entre les phases liquide et gazeuse (3^e technologies et sonde testée). Un facteur de correction et le suivi de la température seraient donc nécessaires pour corriger le signal.

3. La turbidité diminue le signal reporté par les sondes optiques

La turbidité, qui mesure la teneur de matière qui trouble l'eau, influence la lecture de sondes optiques puisque celles-ci utilisent la lumière pour analyser l'eau.

4. Les sondes submersibles ont tendance à colmater plus rapidement que les sondes non submersibles.

Les lentilles des sondes submersibles se trouvent directement en contact avec l'eau lors de son opération. Cela pourrait augmenter les risques de dépôts de particules ou la formation de film d'huile sur les lentilles, ce qui fausserait les lectures.

CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE ET PROTOCOLE

Les essais pour l'évaluation des sondes ont pour but de simuler des déversements réels de produits pétroliers dans une eau de surface et de vérifier les signaux générés par les sondes. Pour ce faire, quatre essais ont été complétés pour évaluer : (1) l'impact des formes et concentrations sur la fiabilité, reproductibilité et répétabilité des mesures; (2) l'impact de la température; (3) l'impact de la turbidité; et (4) le potentiel d'encrassement des sondes. Ces essais ont été effectués en laboratoire et en usine avec l'eau brute du fleuve St-Laurent pour tous les essais, excepté les essais évaluant l'impact de la turbidité pour lesquels l'eau de la rivière de Mille-Îles (plus turbide) a été sélectionnée.

Les hydrocarbures sélectionnés pour le 1^{er} test incluent les formes couramment transportées au Canada : essence, diesel, pétrole brut et kérosène. Pour les autres essais, nous avons utilisé l'essence comme forme d'hydrocarbures. Les hydrocarbures testés ont été prélevés directement à une station essence (essence et diésel), achetés en quincaillerie (kérosène) ou sur Internet (pétrole brut). Les mélanges d'hydrocarbures testés ont été caractérisés de façon détaillée pour l'ensemble de leurs composés par analyse GC/MS dans des laboratoires accrédités spécialisés (voir Tableau 5-1). Aussi, au cours des essais évaluant les sondes, des échantillons du mélange eau-hydrocarbure testé ont été prélevés en parallèle et analysés par un laboratoire accrédité par GC/MS pour permettre de comparer les signaux générés par les sondes à des résultats analysés selon des méthodes certifiées.

Les échantillons d'essence et de kérosène ont été testés pour les composés volatils (incluant les BTEX) et les échantillons de diésel et de pétrole brut ont été analysés pour leurs composés HAP. Les BTEX ont été analysés selon la méthode MA.400-COV 2.0 R4 (méthode d'extraction « purge and trap » sans filtration préalable, sur une aliquote, et couplée à un GC/MS) ((CEAEQ), 2014). Les HAP ont été analysés selon la méthode MA.400-HAP 1.1 R5, qui est une méthode de GC/MS ((CEAEQ), 2016). Les limites de détection pour les composés ciblés sont présentées au Tableau 4-1.

Tableau 4-1. Limite de détection de la méthode et reporté par les méthodes MA.400-COV et MA.400-HAP

Composé	Méthode	Limite de détection de la méthode (µg/L)	Limite de détection rapportée (µg/L)
Benzène	MA.400-COV 2.0 R4	0,08	0,2
Toluène		0,06	0,1
Éthylbenzène		0,08	0,1
Xylènes		0,08	0,4
Acénaphène	MA.400-HAP 1.1 R5	0,01	0,03
Anthracène		0,01	0,03
Benzo[a]anthracène		0,01	0,03
Benzo[a]pyrène		0,007	0,008
Benzo[b]fluoranthène		0,01	0,06
Benzo[j]fluoranthène		0,01	0,06
Benzo[k]fluoranthène		0,01	0,06
Chrysène		0,01	0,03
Bibenz[a,h]anthracène		0,01	0,03
Fluoranthène		0,01	0,03
Fluorène		0,01	0,03
Indéno[1,2,3-cd]pyrène		0,01	0,03
Naphtalène		0,01	0,03
Phénanthrène		0,01	0,03
Pyrène		0,01	0,03

Tous les essais ont été effectués à l'aide d'un même montage consistant en un réacteur fermé de 20 litres fonctionnant en boucle fermée à l'aide d'une pompe de recirculation (voir Figure 4-1 et l'annexe A). Les sondes testées étaient installées en parallèle en aval du réacteur et de la pompe sur le montage. Le mélange dans le réacteur était assuré à l'aide d'un barreau magnétique et de la boucle de recirculation. Les échantillons du mélange étaient prélevés pour analyse GC/MS au moyen d'une vanne installée en aval de la pompe péristaltique, et en amont des sondes. Le prélèvement des échantillons nécessitait l'ouverture temporaire du réacteur. Lors des essais de température, une plaque chauffante et un ruban chauffant étaient ajoutés en-dessous et autour du réacteur respectivement, pour assurer une augmentation progressive de la température de l'eau. Aussi, une sonde de température installée dans le réacteur permettait de suivre la température de l'eau. Une attention particulière a été portée pour minimiser le volume d'air dans le montage. Pour minimiser l'adsorption des hydrocarbures sur le matériel dans le montage, un réacteur en verre et

des tubes de plastique conçus pour les essais de laboratoire avec des hydrocarbures (Masterflex SC0175) ont été sélectionnés pour construire le montage.

Pour tous les essais, 2 mL de diméthylsulfoxyde (DMSO) par 20 litres d'eau (0,01 % v/v) a été ajouté pour aider à l'homogénéisation du mélange.

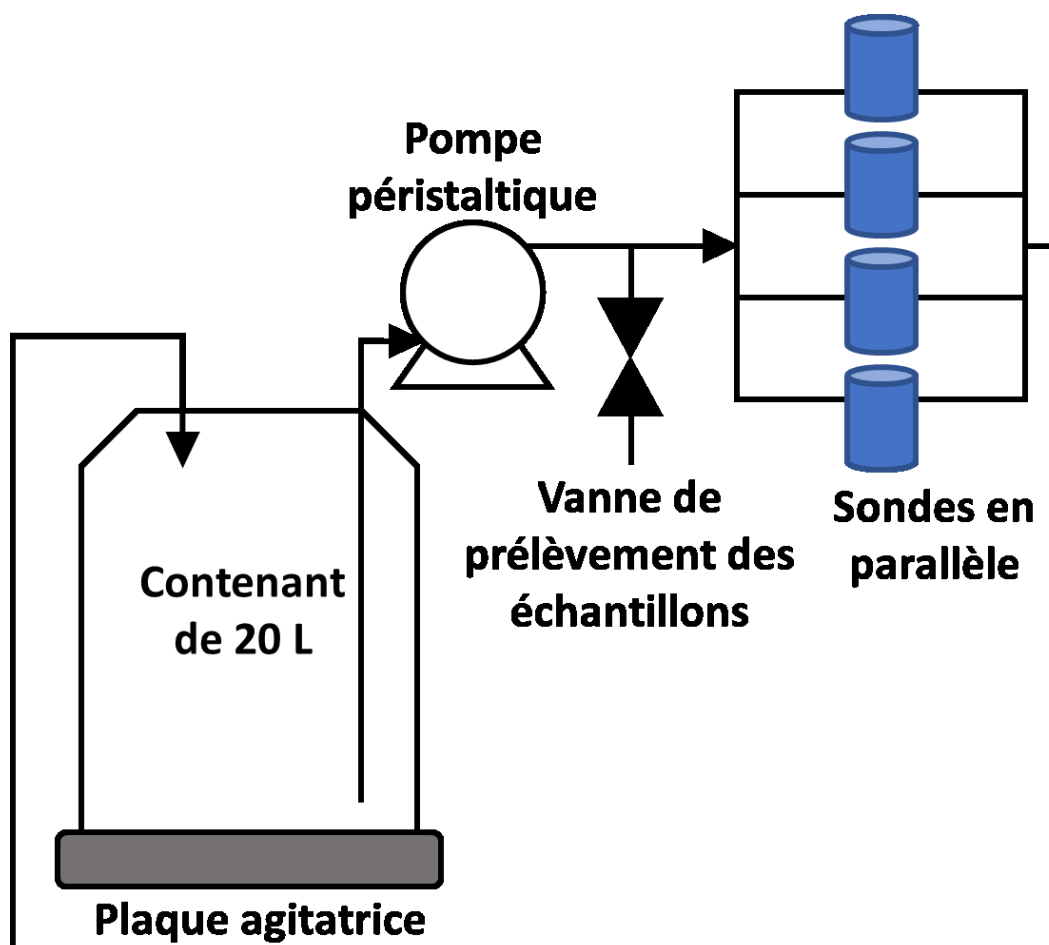


Figure 4-1: Montage utilisé pour les essais évaluant les sondes de détection en continu d'hydrocarbures

Les sondes testées ont été prêtées pour la durée des essais par sept manufacturiers différents. Les caractéristiques annoncées par le fabricant sont présentées dans le Tableau 4-2.

Tableau 4-2. Sondes d'hydrocarbures testées et leur spécifications

Code de sonde	Méthode de détection	Submersible?	Limite de détection annoncée (µg/L)	Molécule(s) détectée(s)
A	Absorption UV	Oui	N/D	BTX
B	Absorption UV-vis	Oui	N/D	BTX
C	Fluorescence UV	Non	20	HAP
D	Transfert gaz/liquide	Non	5	COV
E	Fluorescence UV	Oui	1,2	HAP
F	Fluorescence UV	Oui	3	HAP
G	Fluorescence UV	Oui	1,2	HAP
H	Fluorescence UV	Non	N/D	Aromatiques

Le Tableau 4-3 résume les conditions des essais.

Tableau 4-3. Conditions des essais effectués sur les sondes d'hydrocarbures

Test	Eau brute testée	Mélange d'hydrocarbures testé	Concentrations testées	Temp. (min-max)	Turbidité (min-max)	Durée de l'essai
1. Test de sensibilité	Fleuve St-Laurent	Essence, diésel, kérosène, pétrole brut	5, 25, 50, 200 et 1000 µg/L	20 °C	1 UTN	1 h
2. Test de température		Essence	500 mg/L	5-35°C		2 h
3. Test de turbidité	Rivière des Mille-Îles		100 mg/L	20 °C	0 et 30 UTN	18 h
4. Test d'encrassement	Fleuve St-Laurent		500 mg/L		1 UTN	

4.1 Test de répétabilité et de sensibilité (expérience 1)

Des concentrations de 5, 25, 50, 200 et 1000 $\mu\text{g/L}$ ont été testées pour trois mélanges d'hydrocarbures (essence, diesel et kérosène) ajoutés dans de l'eau brute provenant du Fleuve St-Laurent. Le choix des concentrations plus faibles (5-50 $\mu\text{g/L}$) a été effectué en considérant les limites olfactives de l'essence dans l'eau (5 $\mu\text{g/L}$), la norme québécoise du benzène dans l'eau potable (0,5 $\mu\text{g/L}$) et la fraction du benzène dans l'essence au Canada (1,5% v/v) et aux États-Unis (1,3% v/v). La combinaison de ces facteurs donne en effet une concentration en essence variant de 33,3 à 38,5 $\mu\text{g/L}$. Les sondes ont aussi été testées pour des concentrations plus élevées (200 et 1000 $\mu\text{g/L}$) pour valider leur lecture à de plus fortes concentrations et comparer la sensibilité des sondes pour une large gamme de concentrations. Les démarches de l'essai étaient les suivantes :

- Remplir le contenant principal d'eau de surface
- Démarrer la pompe principale et la plaque agitatrice
- Ajouter le DMSO (0,01 % v/v) et le type d'hydrocarbures à la concentration ciblée
- Laisser le système stabiliser pendant 1 heure
- Noter les valeurs affichées par les sondes
- Prélever un échantillon pour analyse GC/MS
- Répéter l'essai pour chaque concentration (5, 25, 50, 200 et 1000 $\mu\text{g/L}$) et chaque forme d'hydrocarbures (essence, diesel et kérosène, pétrole brut).

4.2 Effet de la température (expérience 2)

Pour les essais de température, une concentration élevée de 500 mg/L a été sélectionnée pour (i) minimiser les pertes d'hydrocarbures considérant la durée prolongée des essais et la température élevée testées (effets de volatilisation) et (ii) assurer une détection fiable des hydrocarbures (au-dessus des limites de détection) par l'ensemble des sondes. L'eau de surface contaminée à 500 mg/L refroidie à l'aide de glace jusqu'à 5 °C a été ajoutée au réacteur. La plaque chauffante et le ruban chauffant ont été mis en fonction pour réchauffer le mélange jusqu'à 35 °C. Des échantillons ont été prélevés à des incréments de 5 °C et les valeurs mesurées par les sondes ont été notées. Les démarches de l'essai étaient les suivantes :

- Entourer le réacteur de ruban chauffant
- Remplir le contenant d'eau de surface glacée (0 °C)
- Démarrer la pompe principale et la plaque agitatrice
- Ajouter le DMSO (0,01 % v/v) et l'hydrocarbure à une concentration de 500 mg/L
- Laisser le système stabiliser pendant environ 20 min (l'eau se réchauffait jusqu'à 5 °C)
- Noter les valeurs affichées par les sondes et la température initiale
- Activer le ruban chauffant et la plaque chauffante
- À chaque augmentation de 5 °C, prélever un échantillon de la solution pour analyse GC/MS et noter les valeurs affichées par les sondes d'hydrocarbures et la sonde de température jusqu'à ce que cette dernière atteigne 35 °C.

4.3 Effet de la turbidité (expérience 3)

Pour les essais de turbidité, la concentration de 100 mg/L (essence) a été choisie pour (i) minimiser les pertes d'hydrocarbures considérant la durée prolongée des essais et (ii) assurer une détection fiable des hydrocarbures (au-dessus des limites de détection) par l'ensemble des sondes. Les sondes ont été exposées à un mélange eau-hydrocarbures, concentré ou non en particules de turbidité. Pour ce faire, l'eau de la rivière des Mille-Îles a été filtrée à 0,45 µm (turbidité $\leq 0,1$ UTN), mélangée aux hydrocarbures et testée. En parallèle, l'eau de la rivière non filtrée et dopée en particules de turbidité a été testée. L'ajout de particules de turbidité était effectué en filtrant l'eau de surface et en ajoutant les solides retenus sur les filtres à l'eau brute jusqu'à atteinte d'un niveau de turbidité de 30 UTN. Les démarches de l'essai étaient les suivantes :

- Remplir le contenant principal avec l'eau de surface filtrée ou turbide
- Démarrer la pompe principale et la plaque agitatrice
- Ajouter le DMSO (0,01 % v/v) et l'hydrocarbure à une concentration de 100 mg/L
- Laisser le système stabiliser pendant la nuit
- Au matin, noter les valeurs affichées par les sondes et prélever un échantillon pour analyse GC/MS.

4.4 Effet de l'encrassement (expérience 4)

Pour les essais d'encrassement, une concentration élevée de 500 mg/L a été choisie pour simuler un déversement important qui pourrait encrasser soit les lentilles des sondes, soit le système de prélèvement des sondes. L'eau contaminée a été ajoutée au système, puis laissée à recirculer dans le montage pendant une nuit. Au lendemain, une vidange de l'eau du réacteur était effectuée, et de l'eau brute non contaminée (sans hydrocarbures) était ensuite ajoutée au réacteur (20 litres). Le montage était maintenu en recirculation avec cette eau non contaminée pendant une heure. Le même processus de vidange et de rinçage était répété trois fois durant l'essai. Les démarches de l'essai étaient les suivantes :

- Remplir le contenant principal avec l'eau de surface
- Démarrer la pompe principale et la plaque agitatrice
- Ajouter le DMSO (0,01 % v/v) et l'hydrocarbure à une concentration de 500 mg/L
- Laisser le système recirculer pendant la nuit
- Au matin, noter les valeurs affichées par les sondes et prélever un échantillon pour analyse GC/MS
- Fermer la pompe, vider le réacteur, et le remplir d'eau brute non contaminée (1^{er} lavage)
- Laisser le système recirculer pendant 1 h
- Noter les valeurs affichées par les sondes et prélever un échantillon pour analyse GC/MS
- Effectuer 2 autres lavages (vidange du réacteur, renouvellement de l'eau brute, recirculation pendant 1 heure) en répétant les lectures des sondes et les prélèvements d'échantillons après chaque lavage.

Ces quatre essais permettront de déterminer la sensibilité des sondes pour détecter différents mélange de produits pétroliers pouvant se déverser dans les cours d'eau, de mesurer les effets des changements saisonniers affectant les eaux brutes (changement de la température de l'eau et hausse de la turbidité au printemps et à l'automne) sur la lecture des sondes, et d'évaluer si un entretien supplémentaire des sondes est nécessaire (en plus du système d'entretien des sondes) pour éviter la détection de faux-positifs suite à un passage de contaminant. La facilité de maintenance des sondes sera aussi évaluée, en tenant compte de leur complexité d'utilisation, de la quantité de produit ou de matériel requis pour les laver ainsi que de leur demande de calibration.

CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET DISCUSSION

5.1 Composition des mélanges d'hydrocarbures testés

Un échantillon de chaque mélange d'hydrocarbures (essence, diésel, kérosène, pétrole brut) utilisé pour les essais a initialement été envoyé pour une analyse et une caractérisation détaillée de leur composition moléculaire, notamment leur teneur en BTEX et HAP (25 composés). Le Tableau 5-1 présente les résultats d'analyse pour deux HAP (naphtalène et pyrène) et la somme des 25 composés HAP testés durant l'analyse. Deux mélanges d'essence et de diésel ont été achetés pour les besoins des essais (effectués en trois fois). Les échantillons numérotés « 1 » dans le Tableau 5-1 correspondent ainsi à un mélange d'hydrocarbures vieilli pendant plusieurs mois avant les essais tandis que les échantillons « 2 » ont été analysés quelques semaines après leur prélèvement à la pompe. On remarque que la fraction massique de composés légers comme les BTEX a grandement diminué dans le temps, passant de 12% pour le mélange 2 de diésel (non vieilli; 165 g/L) à 4% dans le mélange 1 (vieilli). Cependant, la teneur en composés plus lourds tels que le naphtalène et le pyrène reste relativement stable. Il est à noter que le kérosène est constitué de molécules légères. Le kérosène est pauvre en BTEX et en HAP comparativement à l'essence, avec 7 à 15 fois moins de BTEX que l'essence et presque aucuns HAP. Contrairement au kérosène et au diésel, l'essence contient plus de BTEX (fraction massique de 22% pour le mélange non vieilli) et presque aucun HAP. Le diésel contient des BTEX (12% pour le mélange non vieilli) et des HAP (le naphtalène et le pyrène présentés dans le tableau ci-dessous ne représentent qu'une fraction des HAP). Les résultats de pétrole brut ne sont pas présentés dans ce mémoire. Ce mélange était en effet extrêmement difficile à homogénéiser malgré l'utilisation de DMSO (cosolvant), empêchant l'obtention d'une concentration stable en hydrocarbures. Les analyses de caractérisation du mélange de pétrole brut n'ont été faites que sur les HAP considérant les difficultés d'analyse.

Le pourcentage volumique du benzène (1,2 % v/v) dans les mélanges d'hydrocarbures testés est en dessous du seuil réglementaire de 1,5 % v/v (EnvironnementCanada, 2018) et concorde avec les fiches signalétiques des compagnies pétrolières canadiennes (L'heureux, 2016). Néanmoins, les fractions volumiques du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes sont significativement différentes (7% vs 40%, 2% vs trace et 9% vs 0,3 % respectivement). Les différences de concentrations entre les fournisseurs (Pétro-Canada, Ultramar et Esso), entre l'analyse des

échantillons testés et leurs fiches signalétiques, et entre des échantillons frais ou vieillis démontrent la variabilité de la composition de l'essence entre les fabricants, au cours des saisons, et selon leur durée d'entreposage.

Dans le cas du diésel, le pourcentage de BTEX analysé est de 12,5% v/v. Cette valeur est hors de la gamme donnée par Fingas (Tableau 2-2), mais concorde avec les données dans la littérature (Chin & Batterman, 2012). Ces résultats montrent qu'il est important d'analyser les sources d'hydrocarbures étudiées, car même dans la littérature, de grandes variations sont observées.

Tableau 5-1. Composition molaire, massique et volumique du kérosène, de l'essence, du diésel et du pétrole brut (essence et diésel 1 : mélanges vieillis; essence et diésel 2 : mélanges frais), tiré de (Begeman & Colucci, 1968; National Research & Steering Committee for the Petroleum in the Marine Environment, 1985; Verma & des Tombe, 2002)

		Type de mélange					
		Kérosène	Essence 1	Essence 2	Diésel 1	Diésel 2	Pétrole brut
Densité à 15°C (kg/m ³)		794,3	722,3	732,3	840	840	780-1000*
Benzène	frac. molaire	Trace	0,0065	0,019	n.d.		
	frac. massique	Trace	0,0052	0,0154	0,0015	0,007	0,0094*
	frac. volumique	Trace	0,0042	0,0126	n.d.		
	g/L	Trace	3,75	11,2	1,26	5,88	7,90*
Toluène	frac. molaire	0,0052	0,037	0,0896	n.d.		
	frac. massique	0,0032	0,0346	0,0857	0,011	0,047	0,006*
	frac. volumique	0,0029	0,0283	0,0717	n.d.		
	g/L	2,54	24,9	62,7	9,24	39,48	5,04*
Éthylbenzène	frac. molaire	0,004	0,0106	0,0186	n.d.		
	frac. massique	0,0029	0,0114	0,0205	0,0041	0,01	0,005*
	frac. volumique	0,0026	0,0093	0,0172	n.d.		
	g/L	2,30	8,23	15,01	3,444	8,4	4,20*
m p Xylènes	frac. molaire	0,0079	0,0323	0,0666	n.d.		
	frac. massique	0,0056	0,0349	0,0735			
	frac. volumique	0,0049	0,0283	0,0612			
	g/L	4,44	25,2	53,8			
o Xylène	frac. molaire	0,0039	0,0165	0,0275			
	frac. massique	0,0028	0,0178	0,0304			
	frac. volumique	0,0024	0,0143	0,025			
	g/L	2,22	12,8	22,2			
Xylènes totaux	frac. molaire	0,0118	0,0488	0,0941			
	frac. massique	0,0084	0,0527	0,1039	0,02	0,061	0,0129*
	frac. volumique	0,0073	0,0426	0,0862	n.d.		
	g/L	6,67	38,0	76,0	16,8	51,24	10,84*
BTX totaux	frac. molaire	0,021	0,1029	0,2213	n.d.		
	frac. massique	0,0145	0,1039	0,2255	0,0366	0,125	0,0333
	frac. volumique	0,0128	0,0844	0,1877	n.d.		
	g/L	11,5	75,0	165	30,744	105	27,98
Naphtalène (famille des HAP)	frac. massique	Trace	Trace	Trace	0,000048	0,000036	0,00036
	g/L	Trace	Trace	Trace	0,04032	0,03024	0,3024
Pyrène (famille des HAP)	frac. massique	Trace	Trace	Trace	0,000013	0,000029	0,000010
	g/L	Trace	Trace	Trace	0,01092	0,02436	0,0085
Benzo[a]pyrène (famille des HAP)	frac. massique	n.d.		0,000001*	n.d.	0,000001*	0,0000028*
	g/L			0,0007314		0,00084	0,00238*
Somme des 25 HAP	frac. massique			n.d.	0,000963	0,000768	0,002862
	g/L				0,8089	0,6451	2,273

*données de la littérature ; n.d. pour non déterminé.

5.2 Seuils normatifs et olfactifs des mélanges d'hydrocarbures

Le Tableau 5-2 présente les concentrations seuils de kérosène, d'essence, de diésel et de pétrole brut calculées en considérant (i) les différentes normes ou recommandations émises par différentes agences gouvernementales pour certains de leurs composés, et (ii) la fraction massique des composés normés dans les mélanges d'hydrocarbures. Les concentrations seuil ont été calculées en divisant la norme/recommandation de chaque composé par sa fraction massique dans le mélange (Tableau 5-1). Les seuils annotés d'un astérisque (*) ont été calculés avec des fractions massiques trouvées dans la littérature tandis que les autres seuils utilisent les fractions massiques mesurées par analyse GC/MS dans les mélanges d'hydrocarbures testés (données expérimentales). Les mélanges présentent généralement des concentrations seuil de l'ordre du mg/L (plus de 1000 µg/L) en considérant les seuils établis pour le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes et le benzo[a]pyrène. Les normes et/ou recommandations en vigueur tolèrent en effet des concentrations élevées de toluène et d'éthylbenzène comparativement au benzène et au benzo[a]pyrène (1 à 3 ordres de grandeur de différence). Aussi, le benzo[a]pyrène est présent en très petite proportion dans les mélanges d'hydrocarbures (0,0001 % massique dans l'essence et le diésel et 0,00028 % massique dans le pétrole brut) comparativement aux autres composés normés, ce qui explique le seuil élevé calculé. En comparaison, le benzène est sévèrement normé (0,5 à 10 µg/L) et présente une fraction massique relativement importante (entre 0,7 et 1,5 % massique pour l'essence, le diésel et le pétrole brut). En conséquence, ce composé correspond aux concentrations seuils les plus restrictives pour l'essence, le diésel, et le pétrole brut. Les concentrations seuil calculées en fonction des normes/recommandations de benzène sont de 32, 71 et 53 µg/L au Québec pour l'essence, le diésel et de pétrole brut respectivement, et de 325, 714 et 532 µg/L au Canada et aux États-Unis. Finalement, dans le cas du kérosène contenant seulement des traces de benzène (concentration en benzo[a]pyrène inconnue), les xylènes constituent les composés les plus restrictifs en considérant les recommandations de l'OMS et de Santé Canada et l'éthylbenzène constitue le composé le plus restrictif en considérant la réglementation américaine.

Tableau 5-2. Concentrations seuils de différents mélanges d'hydrocarbures (kérosène, essence, diésel, pétrole brut) calculées selon les normes/recommandations en vigueur pour leurs composés (BTEX et benzo[a]pyrène) et les fractions massiques de ces composés

Composé	Norme/Recommandation		Concentration seuil [$\mu\text{g/L}$]			
	Organisme réglementaire	Valeur [$\mu\text{g/L}$]	Kérosène	Essence	Diésel	Pétrole brut
Benzène	Québec	0.5	-	32	71	53*
	Canada	5		325	714	532*
	USEPA	5		325	714	532*
	OMS	10		649	1 429	1 064*
Toluène	Canada	60	18 750	700	1 277	10 000*
	USEPA	1000	312 500	11 669	21 277	166 667*
	OMS	700	218 750	8 168	14 894	116 667*
Éthylbenzène	Canada	140	48 276	6 829	14 000	28 000*
	USEPA	700	241 379	34 146	70 000	140 000*
	OMS	300	103 448	14 634	30 000	60 000*
Xylènes	Canada	90	10 714	866	1 475	6 977*
	USEPA	10000	1 190 476	96 246	163 934	775 1948*
	OMS	500	59 524	4 812	8 197	38 760*
Benzo[a]pyrène	Québec	0.01	-	10 000*	10 000*	3 571*
	Canada	0.04		40 000*	40 000*	14 286*
	USEPA	0.2		200 000*	200 000*	71 429*
	OMS	0.7		700 000*	700 000*	250 000*

Le même exercice a été effectué en considérant les seuils olfactifs des composés présents dans les mélanges d'hydrocarbures. Ainsi, le Tableau 5-3 présente les concentrations seuil de kérosène, d'essence, de diésel et de pétrole brut calculées selon (i) les différents seuils olfactifs de certains de leurs composés (BTEX) dans l'eau (en considérant les seuils les plus faibles répertoriés dans la littérature), et (ii) la fraction massique de ces composés dans le mélange (Tableau 5-1). Le seuil olfactif du benzo[a]pyrène n'étant pas disponible dans la littérature, il n'a pas été considéré dans cette analyse. Les concentrations seuil calculées sont de l'ordre du mg/L puisque le seuil olfactif des composés purs est relativement élevé. Il est à noter que les seuils olfactifs des mélanges d'hydrocarbures sont typiquement plus bas que ceux de leurs composés individuels (World Health

Organization (WHO), 2004). Ce calcul ne permet pas d'établir les seuils réels et doit seulement être utilisé à titre indicatif. Les composés avec des seuils olfactifs faibles correspondent aux plus faibles concentrations acceptables de mélange d'hydrocarbures. Ainsi, l'éthylbenzène, avec son seuil olfactif minimal reporté de 2 µg/L par l'OMS et l'objectif esthétique de Santé Canada de 1,6 µg/L, correspond au composé le plus restrictif pour le kérosène, l'essence, le diésel et le pétrole brut. Les concentrations seuils calculées sur la base des seuils olfactifs sont cependant supérieures aux concentrations seuils calculées selon les normes du MDDELCC (Québec) et présentées au Tableau 5-2, mais inférieures à celles calculées selon les autres organismes réglementaires. Ainsi, selon cette analyse le consommateur serait incapable de détecter un déversement d'hydrocarbures avant que l'eau ne devienne non-conforme au Québec. Cette analyse ne considère cependant pas les effets synergétiques des seuils olfactifs de différents composés présents dans un mélange et se limite aux seuils olfactifs des BTEX. En conséquence, il est hautement probable que les mélanges d'hydrocarbures soient détectés bien avant l'atteinte de ces seuils.

Tableau 5-3. Concentrations seuils de différents mélanges d'hydrocarbures (kérosène, essence, diésel, pétrole brut) calculées selon les seuils olfactifs de leurs composés BTEX et leur fraction dans le mélange

Composé	Seuil olfactif [µg/L]	Référence	Kérosène	Essence	Diésel	Pétrole brut
Benzène	190	Young (odeurs)	-	12 338	27 143	20 213
Toluène	960	Young (goûts)	300 000	11 202	20 426	160 000
	960	Young (odeurs)	300 000	11 202	20 426	160 000
	40	OMS (goûts min)	12 500	467	851	6 667
	120	OMS (goûts max)	37 500	1 400	2 553	20 000
	24	OMS (odeurs min)	7 500	280	511	4 000
	170	OMS (odeurs max)	53 125	19 84	3 617	28 333
	24	Santé Canada (OE)	7 500	280	511	4 000
Éthylbenzène	390	Young (goûts)	134 483	19 024	39 000	78 000
	150	Young (odeurs)	51 724	7 317	15 000	30 000
	72	OMS (goûts min)	24 828	3 512	7 200	14 400
	200	OMS (goûts max)	68 966	9 756	20 000	40 000
	2	OMS (odeurs min)	690	98	200	400
	130	OMS (odeurs max)	44 828	6 341	13 000	26 000
	1,6	Santé Canada (OE)	551	78	160	320
Xylènes	300	OMS (goûts et odeurs)	35 714	2 887	4 918	23 256
	20	OMS (odeurs min)	2 381	192	328	1 550
	1800	OMS (odeurs max)	214 286	17 324	29 508	139 535
	20	Santé Canada (OE)	2 381	192	328	1 550

5.3 Évaluation des pertes en BTEX et HAP lors des essais

Le Tableau 5-4 montre le ratio entre les concentrations de BTEX (pour le kérosène et l'essence) ou de HAP (pour le diésel) mesurées (expérimental ou exp) et les concentrations de BTEX ou de HAP théoriques (théo) dans les mélanges de kérosène, d'essence et de diésel utilisés pour les essais présentés à partir de la section 5.1. Les courbes des concentrations théoriques et expérimentales sont présentées dans l'Annexe B. Les concentrations théoriques ont été calculées en faisant le produit de la concentration ($\mu\text{g/L}$) du mélange d'hydrocarbures injecté par la concentration massique du composé dans le mélange (voir Tableau 5-1). Les pertes de BTEX varient entre 20 et 40 % pour le kérosène, varient entre 70 et 80 % pour l'essence (excepté pour la plus haute concentration testée de 1000 $\mu\text{g/L}$; pertes quasi nulles). Finalement, les pertes de HAP pour le diésel sont évaluées à 5-15 %.

Les pertes restent constantes à travers la gamme de concentrations étudiées pour tous les mélanges. En effet, les ratios sont stables entre 50 et 2 000 $\mu\text{g/L}$ pour le kérosène, l'essence et le diésel (excepté la concentration de 1000 $\mu\text{g/L}$). Les HAP, étant des molécules plus lourdes et moins volatiles que les BTEX, ont des pertes relativement minimales (perte maximale de 15% versus des pertes de minimum 20% pour les BTEX). Finalement, dans le mélange de kérosène, les concentrations de xylènes semblent plus stables que les concentrations de toluène (pertes de <20% versus des pertes de >70 %), mais cette tendance n'est pas observée pour le mélange d'essence.

Ces pertes s'expliquent par la volatilisation d'une fraction des composés BTEX et HAP lors des essais. En effet, bien que les essais aient été effectués en boucle et réacteur fermés, tout en minimisant l'espace d'air dans le réacteur, la prise d'échantillon à la vanne en amont des sondes nécessitait l'ouverture temporaire du réacteur. Cette ouverture ponctuelle du réacteur a ainsi occasionné une perte d'une fraction des composés les plus volatils, en particulier les BTEX. La collecte d'échantillon durant les essais s'effectuait une seule fois et en fin du test pour l'ensemble des essais, excepté l'essai de température nécessitant le prélèvement de plusieurs échantillons au cours de l'essai. La perte rapide à l'interface air-eau d'une fraction des BTEX et HAP, et en particulier des composés normés tels que le benzène, démontre que, en cas de déversement accidentel, la concentration en composés normés (benzène) dans l'eau sera potentiellement plus faible que la concentration théorique estimée selon le volume déversé et la teneur en benzène du type d'hydrocarbures déversés. Une sonde ciblant la seule mesure du benzène aurait l'avantage

d'informer sur la teneur de ce composé normé. Toutefois, compte tenue de la volatilisation plus préférentielle du benzène, une sonde spécifique ne renseignerait pas sur la présence d'un déversement ou sur la concentration d'autres composés d'intérêt (e.g. toluène).

Tableau 5-4. Ratio des valeurs de BTEX ou HAP mesurées sur la valeur théorique en fonction de la concentration de kérosène, d'essence et de diésel

Concentration de kérosène	Ratio benzène exp/théo	Ratio toluène exp/théo	Ratio éthylbenzène exp/théo	Ratio xylènes exp/théo	Ratio BTEX exp/théo
250	-	0.30	0.53	0.86	0.68
500		0.26	0.53	0.86	0.66
1000		0.29	0.62	1.00	0.77
2000		0.28	0.52	0.80	0.63
Concentration d'essence	Ratio benzène exp/théo	Ratio toluène exp/théo	Ratio éthylbenzène exp/théo	Ratio xylènes exp/théo	Ratio BTEX exp/théo
50	0.35	0.30	0.23	0.33	0.31
100	0.21	0.19	0.15	0.23	0.20
200	0.21	0.22	0.19	0.30	0.25
1000	0.66	0.90	0.89	1.29	1.03
Concentration de diésel	Ratio antracène exp/théo	Ratio fluoranthène exp/théo	Ratio florène exp/théo	Ratio pyrène exp/théo	Ratio Somme HAP exp/théo
50	-	-	1.28	1.10	0.94
100		0.75	1.10	0.98	0.93
200	0.29	1.05	1.08	1.07	0.87
1000	0.49	0.82	0.97	0.79	0.84

5.4 Essais de répétabilité et de sensibilité (expérience 1)

L'essai de sensibilité a pour objectif de tester la précision et répétabilité du signal généré par les sondes pour différents mélanges d'hydrocarbures à différentes concentrations.

Le Tableau 5-5 montre les écarts types des triplicata de mesure de sondes. Ces écarts types sont relativement bas et stables pour toutes les sondes (< 3 pour les sondes optiques, mais jusqu'à 6 pour la sonde à transfert gaz/liquide). La méthode de détection par transfert gaz-liquide est dépendante de la température de l'eau et de la température ambiante, ce qui peut expliquer sa plus grande variabilité. De plus, la mesure requiert plus de temps pour atteindre l'équilibre thermodynamique, ce qui peut affecter la variation de ses lectures.

Globalement, ces observations démontrent que les mesures par les sondes sont fiables et répétables dans la gamme de valeurs testées.

Tableau 5-5. Moyenne et écart type des lectures des sondes

		Code de sonde							
		A	B	C	D	E	F	G	H
Kérosène	0 µg/L	0,2 ± 0	0,2 ± 0	0 ± 0	0,3 ± 0	0,3 ± 0	0,3 ± 0	0,4 ± 0,1	0,3 ± 01
	250 µg/L	-	-	-	0,83 ± 0,33	-	-	-	-
	500 µg/L	0,83 ± 0,08			2,00 ± 0,75				
	1 000 µg/L	2,00 ± 0,25	3,33 ± 0,33		3,83 ± 1,75			1,17 ± 0,08	1,67 ± 0,33
	2 000 µg/L	6,50 ± 0,75	6,00 ± 1,00	1,00 ± 0,25	7,00 ± 0,75	1,33 ± 0,58	1,33 ± 0,08	3,17 ± 0,08	3,67 ± 0,33
	10 000 µg/L	14,67 ± 0,33	11,33 ± 3,08	3,50 ± 0,25	19,67 ± 6,08	7,33 ± 0,58	5,67 ± 1,08	16,17 ± 2,08	14,50 ± 1,75
Essence	0 µg/L	0,2 ± 0	0,2 ± 0	0 ± 0	0,3 ± 0	0,3 ± 0	0,3 ± 0	0,4 ± 0,1	0,3 ± 01
	25 µg/L	-	-	-	-	-	-	-	-
	50 µg/L	1,00 ± 0,25	1,00 ± 0,25						
	100 µg/L	2,33 ± 0,33	2,33 ± 0,33					0,83 ± 0,33	1,67 ± 0,33
	200 µg/L	6,33 ± 0,33	7,33 ± 2,58		1,67 ± 1,08	1,33 ± 0,08	1,00 ± 0,25	2,17 ± 0,58	4,83 ± 2,08
	1 000 µg/L	27,00 ± 1,75	28,33 ± 3,08	1,00 ± 0,25	11,67 ± 4,08	2,50 ± 0,25	1,50 ± 0,75	9,67 ± 1,33	19,33 ± 1,58
Diésel	0 µg/L	0,2 ± 0	0,2 ± 0	0 ± 0	0,3 ± 0	0,3 ± 0	0,3 ± 0	0,4 ± 0,1	0,3 ± 01
	25 µg/L	0,67 ± 0,08	-	-	-	-	-	-	-
	50 µg/L	0,83 ± 0,08	1,17 ± 0,33	0,67 ± 0,08	1,33 ± 1,08	0,67 ± 0,08		1,83 ± 0,08	0,67 ± 0,08
	200 µg/L	7,00 ± 0,75	6,67 ± 2,33	5,00 ± 0,25	5,00 ± 3,25	2,50 ± 0,25	4,00 ± 0,25	3,67 ± 0,33	4,67 ± 0,33
	1000 µg/L	26,33 ± 1,08	23,33 ± 2,58	15,83 ± 0,58	9,67 ± 1,58	15,83 ± 0,58	18,83 ± 3,58	20,17 ± 1,08	20,33 ± 1,58

Ensuite, les huit sondes ont été testées pour la détection d'hydrocarbures provenant d'ajouts de kérosène, essence et diésel. Les figures ci-dessous montrent le signal des sondes en fonction de la concentration en hydrocarbures ajoutée dans l'eau brute, pour le kérosène, l'essence et le diésel respectivement. À noter qu'une échelle logarithmique en abscisse est utilisée pour afficher les

différentes concentrations testées. Les valeurs présentées sur les Figure 5-1, Figure 5-2 et Figure 5-3 sont des moyennes de triplicata de lectures des sondes lors des essais. Les essais ont été menés pour des concentrations discrètes et non continues de 25, 50, 100, 200, 1000, 5000 et 10 000 $\mu\text{g/L}$. Ainsi, les lignes connectant les points de lectures sur les figures ne sont qu'indicatives. Aussi, les concentrations en hydrocarbures détectées correspondent aux concentrations minimales détectées dans la gamme de concentrations testées. Par conséquent, ces seuils ne peuvent être considérés comme des limites de détection des sondes. Les valeurs en rouge sur l'axe des X des figures représentent les seuils théoriques de benzène pour le mélange d'essence et de diesel (voir Tableau 5-2) et le seuil olfactif théorique pour le kérosène à 551 $\mu\text{g/L}$ (voir Tableau 5-3). Considérant la composition en BTEX du kérosène et les seuils réglementaires pour ces composés, les xylènes correspondent aux composés critiques dans le mélange, limitant la concentration du kérosène à 10,7 mg/L (au-delà de la plage testée, donc non illustré sur la Figure 5-1).

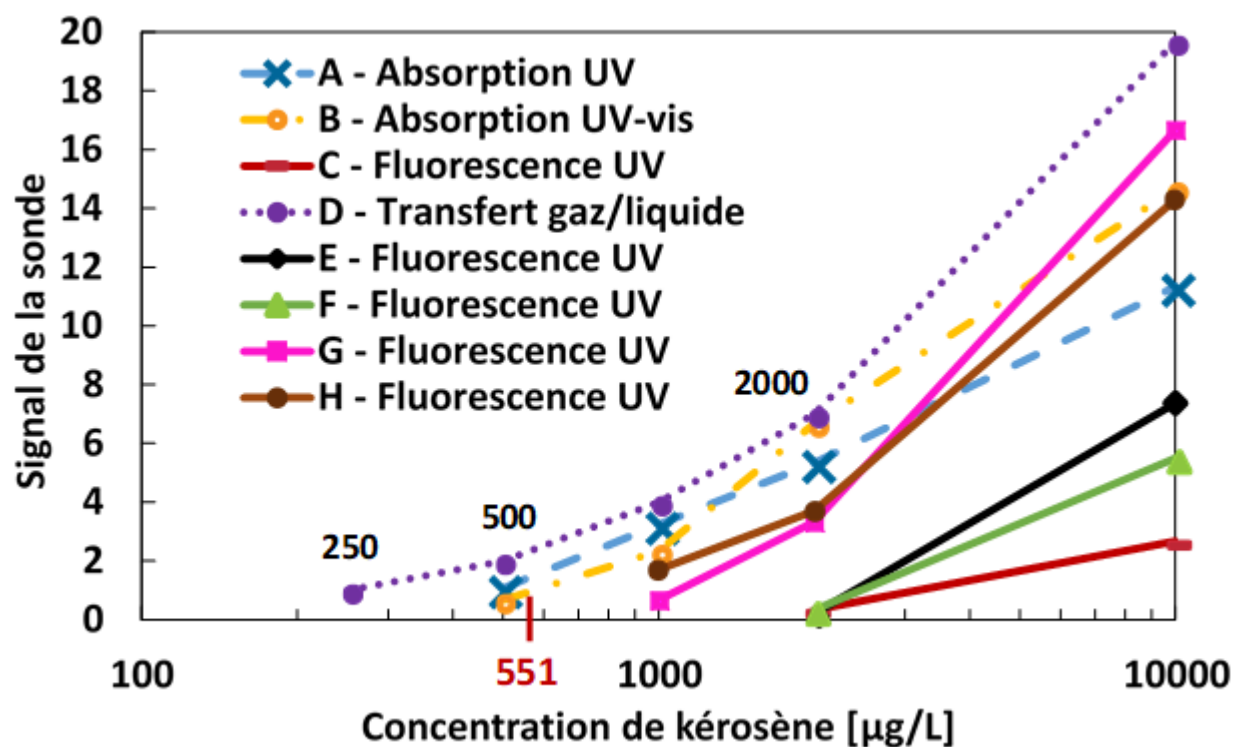


Figure 5-1. Signal des sondes en fonction de la concentration de kérosène. Note : la valeur en rouge sur l'axe des X correspond au seuil olfactif théorique du kérosène (basé sur les BTEX)

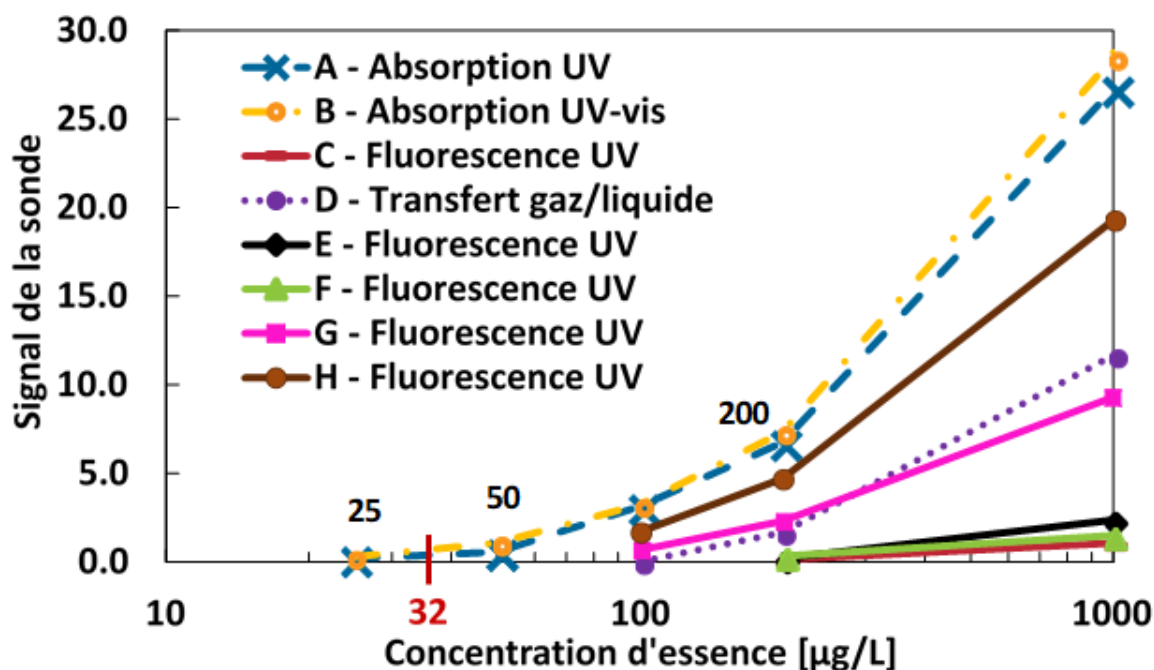


Figure 5-2. Signal des sondes en fonction de la concentration d'essence. Note : la valeur en rouge sur l'axe des X correspond au seuil réglementaire de l'essence estimé à partir de la norme de benzène au Québec

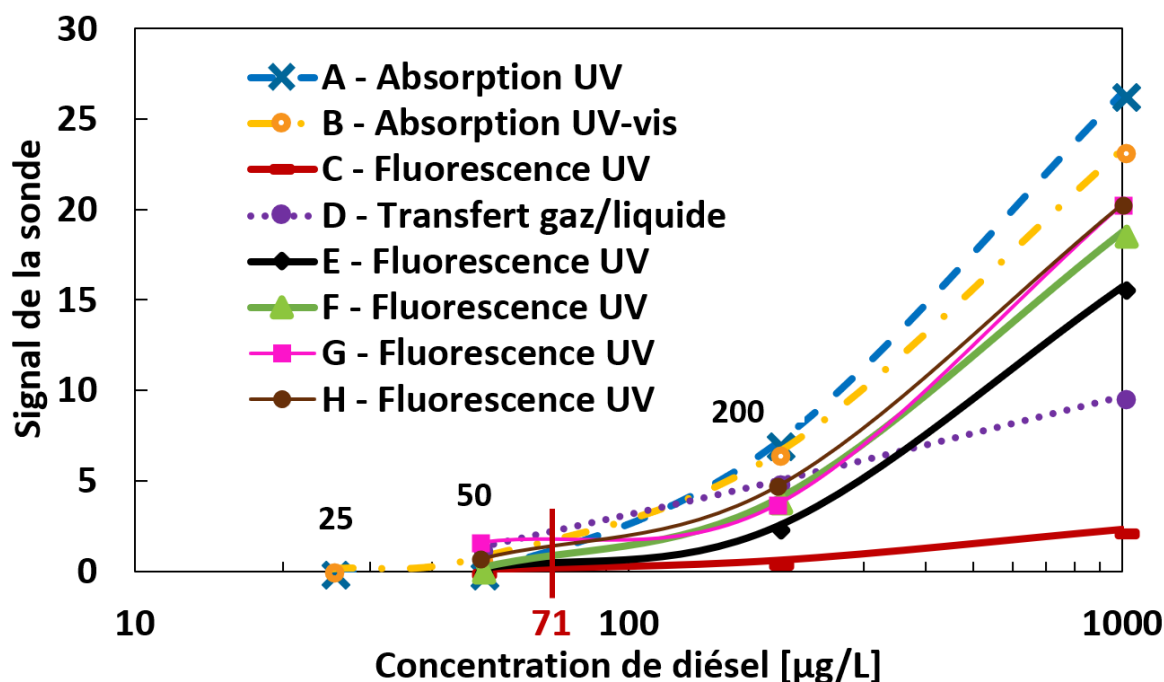


Figure 5-3. Signal des sondes en fonction de la concentration de diésel. Note : la valeur en rouge sur l'axe des X correspond au seuil réglementaire du diésel estimé à partir de la norme de benzène au Québec

Il est à noter que, dans le cas où une des trois lectures de la sonde était nulle pour une concentration en hydrocarbures donnée, la valeur détectée par la sonde était considérée égale à zéro. En ne considérant que les triplicata positifs et non nuls, les concentrations minimales détectées par les sondes (dans la gamme des concentrations testées) ont été retenues et sont présentées dans le Tableau 5-6. Les cases vertes représentent des valeurs en-dessous du seuil olfactif ou réglementaire (plus petite valeur entre le Tableau 5-2 et Tableau 5-3 pour le kérosène, l'essence et le diésel) et les cases jaunes représentent des valeurs au-dessus de ces seuils.

Tableau 5-6. Concentration minimale en hydrocarbures ($\mu\text{g/L}$) détectée par les sondes (triplicata de lectures non-nulles) dans la gamme de concentrations testées (25-10000 $\mu\text{g/L}$), en fonction du type d'hydrocarbures dans l'eau brute du St-Laurent à 20°C

		Code de sonde							
Sonde		A	B	C	D	E	F	G	H
Technologie		Abs. UV	Abs. UV-vis	Fluor. UV	Transfert gaz/liquide	Fluor. UV	Fluor. UV	Fluor. UV	Fluor. UV
Hydrocarbure	Kérosène	500	1000	2000	250	2000	2000	1000	1000
	Essence	50	50	1000	200	200	200	100	100
	Diésel	25	50	50	50	50	200	50	50

Les concentrations détectées de kérosène sont d'un ordre de grandeur plus grand que les concentrations détectables d'essence ou de diésel, et varient entre 250 $\mu\text{g/L}$ pour la sonde D utilisant le transfert gaz/liquide) et 500-2000 $\mu\text{g/L}$ pour les sondes utilisant la fluorescence UV et l'absorption UV. En effet, le kérosène étant pauvre en composés BTEX et HAP (Tableau 5-1), il est difficilement détectable par les techniques optiques utilisées par la vaste majorité des sondes. Par contre, la sonde D qui utilise le transfert gaz/liquide surpasse les autres sondes dans sa sensibilité du kérosène, la volatilisation de petites molécules étant plus grande (J. Green & Trett, 1989). En comparant l'absorption et la fluorescence UV, l'absorption semble plus performante avec des concentrations détectées à partir de 500-1000 $\mu\text{g/L}$ dans la gamme de concentrations testées (vs 1000-2000 $\mu\text{g/L}$ pour la fluorescence). En effet, seules les molécules aromatiques (BTEX et HAP) sont capables de fluorescence (Yang, 2011). Cette fluorescence est due à la capacité des électrons de se délocaliser lorsqu'ils sont excités par la lumière UV (Shimadzu, 2018).

En conséquence, et bien que cette méthode soit plus spécifique que l'absorption, elle est peu apte à détecter les hydrocarbures ne possédant pas ou peu de molécules aromatiques (Yang, 2011).

Dans le cas de l'essence, les sondes d'absorption UV étaient les plus performantes à détecter les plus faibles concentrations testées. En effet, des concentrations de 50 µg/L d'essence étaient détectées par les sondes utilisant l'absorption UV, tandis que les autres sondes ne détectaient que les concentrations d'essence de 100 µg/L et plus (fluorescence UV), 200 µg/L et plus (fluorescence UV et transfert gaz-liquide) ou 1000 µg/L et plus (fluorescence UV). De même que pour la détection du kérosène, ces différences s'expliquent par la composition de l'essence et par la sensibilité de la technologie de la sonde pour détecter certains composés présents dans le mélange. En effet, l'essence présente une faible teneur en HAP et une forte teneur en BTEX. Le système de résonance des BTEX étant moindre que celui des HAP (un anneau aromatique au lieu de deux ou plus), les sondes de fluorescence peuvent seulement détecter les BTEX qui fluorescent à la même longueur d'onde de celles des HAP (Shimadzu, 2018). Par conséquent, une sonde utilisant la fluorescence sera moins apte à détecter des concentrations faibles d'essence comparativement à une sonde utilisant l'absorption.

En considérant la concentration de 1,2% v/v de benzène mesurée dans l'essence (Tableau 5-1) et la norme de 0,5 µg/L de benzène dans l'eau potable, la concentration limite d'essence tolérée dans l'eau pour ne pas dépasser la norme de benzène serait de 32 µg/L (Tableau 5-2). Parmi les huit sondes testées, aucune sonde n'a été capable de donner une lecture à 25 µg/L d'essence et seules les sondes A et B (absorption UV) ont détecté une concentration d'essence de 50 µg/L. Cependant, des concentrations discrètes d'essence de 25 et 50 µg/L ont été testées. Il est donc possible que les sondes A et B puissent détecter des concentrations inférieures à 50 µg/L, mais supérieures à 25 µg/L. Aussi, considérant la volatilisation prédictible d'une fraction du benzène lors d'un déversement (composé hautement volatil), il est probable qu'une concentration de 32 µg/L d'essence corresponde à une concentration respectant la norme de benzène dans l'eau du robinet (<0,5 µg/L). Ainsi, les sondes A et B seraient capables de détecter un déversement d'essence correspondant à la valeur normée pour le benzène dans l'eau potable. Il est cependant important de noter qu'une telle concentration d'essence dépasserait a priori le seuil olfactif de l'essence dans l'eau, estimé à 5 µg/L par McKee et al. (1972).

Dans le cas du diésel, toutes les technologies étaient capables de générer des signaux non nuls en triplicata à des concentrations de 50 µg/L voire 25 µg/L (A, sonde d'absorption UV). Une sonde faisait exception avec une détection seulement à partir de la concentration de 200 µg/L parmi les concentrations testées (F, fluorescence UV). Cette bonne détection du diésel par les sondes s'explique par la fraction élevée de HAP dans ce mélange d'hydrocarbures, composé facilement détecté par l'ensemble des technologies utilisées par les sondes. En gardant un ratio de 0,8 pour la fraction volumique sur la fraction massique (comme pour l'essence) et en utilisant les données du Tableau 5-1, la fraction volumique de benzène dans le diésel est évaluée à 0,56 % v/v. En considérant cette concentration volumique et la norme de 0,5 µg/L de benzène dans l'eau potable, la concentration seuil de diésel dans l'eau pour ne pas dépasser la norme est évaluée à 71 µg/L dans le Tableau 5-2. Par conséquent, à l'exception d'une sonde, toutes les sondes et toutes les technologies sont en mesure de détecter un déversement de diésel correspondant à un dépassement de la norme de benzène pour l'eau potable au Québec.

Parmi les différentes technologies testées, la technologie de transfert gaz/liquide a permis de détecter assez bien l'essence (200 µg/L vs 50-1000 µg/L pour les autres sondes) et le diésel (50 µg/L vs 25-200 µg/L pour les autres sondes), et très bien le kérosène (250 µg/L vs 500-2000 µg/L pour les autres sondes). Contrairement aux autres technologies testées, le transfert gaz/liquide est dépendant de la volatilisation des composés et non des caractéristiques optiques des molécules. Un détecteur par photoionisation analyse la phase gazeuse en la bombardant de lumière UV à haute intensité, conférant ainsi une charge aux molécules dans l'air dont l'énergie d'ionisation est moindre que l'énergie des photons énergétiques. La charge de la phase gazeuse est alors utilisée pour déterminer sa concentration de molécules volatiles. Ainsi, cette technologie permet de détecter une plus grande gamme de composés que les sondes optiques, car elle n'est pas spécifique à des composés BTEX ou HAP. Cependant, l'équilibre gaz/liquide prenant du temps pour s'effectuer, le temps de réponse pour générer un signal avec cette méthode est nettement supérieur à celui des autres sondes (20 minutes versus 1 minute ou moins). Aussi, lors des essais il était parfois nécessaire d'attendre six lectures de la sonde (soit 2 heures) pour obtenir un signal stable. Cette technologie offre donc peu de marge de manœuvre pour réagir rapidement dans le temps. Elle présente cependant l'avantage de ne pas présenter les contraintes liées aux effets optiques des autres sondes (voir section 5.6 sur la turbidité).

Les essais ont mis en évidence des différences importantes de réponse des sondes selon le mélange d'hydrocarbures testé et la technologie utilisée par la sonde. Cette variabilité était expliquée par la composition du mélange d'hydrocarbures (teneurs en BTEX et HAP) et par la capacité de la technologie utilisée par les sondes à détecter certains groupes d'hydrocarbures. Ces observations suggèrent que le choix du type de sonde et de sa calibration devraient tenir compte des sources probables d'hydrocarbures transportés en amont d'une prise d'eau (e.g. pipeline, autoroute, voie ferrée à proximité de la prise d'eau). Ces observations soulèvent aussi l'importance de (i) connaître le type d'hydrocarbures déversés (essence, diesel, kérosène, pétrole brut, mazout), et de (ii) comprendre au préalable la capacité des sondes installées à l'usine à détecter la présence de ce type d'hydrocarbures afin d'interpréter correctement le signal de la sonde. En effet, certaines sondes se sont avérées incapables de détecter certains mélanges d'hydrocarbures par leurs technologies.

Les sondes en continu ne peuvent pas détecter les composés individuellement (c.-à-d. la concentration de benzène) et ne détectent qu'une fraction des hydrocarbures (c.-à-d. BTEX et HAP), et pas nécessairement les alcanes. Un bas niveau de détection permet donc une réponse plus hâtive des exploitants de l'UTEP à la présence de faibles concentrations d'hydrocarbures, même si ces instruments ne doivent pas être utilisés comme des analyseurs.

Une approche conservative et préventive d'interprétation des réponses des sondes consiste à établir le niveau de signal correspondant à un niveau maximal des BTEX volatils normés. Cette approche est conservative, car il est très probable qu'une perte partielle par volatilisation se produira entre le point de déversement et une prise d'eau, et même à l'intérieur de l'usine de traitement (puits d'eau brute, surface des décanteurs et filtres, déversoirs, etc.). Avec une perte préférentielle des composés normés, il est possible qu'un seuil d'alerte soit atteint en quasi-absence de composé comme le benzène. Selon les teneurs en BTEX dans les mélanges testés, des concentrations de 71 µg/L de diesel et 32 µg/L d'essence correspondent respectivement à un dépassement de la norme de benzène du RQEP dans l'eau (Tableau 5-2). On note aux Figure 5-1 et Figure 5-2, que seulement deux des sondes étaient aptes à détecter de telles concentrations pour l'essence, tandis que la majorité des sondes étaient capables de détecter cette faible concentration de diesel. Ces observations montrent aussi que la simple présence d'un signal ne permet pas de définir si l'eau est non-conforme selon les normes de composés pétroliers. Pour établir ce potentiel, il faut connaître au minimum le type d'hydrocarbures qui définit la proportion maximale des BTEX pouvant être présente. De plus, comme mentionné à la section 5.1, même en sachant la source de contamination,

la composition d'un mélange d'hydrocarbures varie selon son fabricant, sa date de fabrication et son âge. Par conséquent, une analyse au laboratoire sera nécessaire pour en confirmer la conformité de l'eau. En absence de cette information, il apparaît prudent d'utiliser les ratios BTEX/hydrocarbures contenu dans les carburants à plus forte teneur en BTEX, soit l'essence.

Cependant, considérant les seuils olfactifs très faibles des hydrocarbures et potentiellement plus faibles pour les mélanges d'hydrocarbures (5 µg/L pour l'essence selon McKee et al. (1972)), il est prévisible que des concentrations sous les niveaux normés ne soient pas détectées par les sondes mais qu'ils soient perceptibles par le consommateur.

5.5 Effet de la température (expérience 2)

En vue de l'utilisation de ces sondes dans les sources d'eau potable au Canada, l'effet de la température sur la lecture de l'ensemble des huit sondes a été étudié. Les sondes ont été assujetties à des températures variant de 5 à 35 °C pour une concentration constante d'essence de 500 mg/L dans l'eau brute du St-Laurent. En raison des échelles de signal variables selon le modèle de sonde, les moyennes des signaux ont été normalisées par rapport à leur signal à température ambiante (22 °C) tel que décrit par l'Équation 5-1.

$$\text{Valeur affichée} = \frac{\text{moyenne des signaux de la sonde à température } X}{\text{moyenne des signaux de la sonde à } 22\text{ }^{\circ}\text{C}} * 100 \quad \text{Équation 5-1}$$

Cette conversion du signal permet de visualiser la déviation du signal transmis par les sondes en fonction des changements de température tout en éliminant la variabilité de l'intensité du signal entre les différentes sondes et technologies (évaluée dans la section 5.2). Finalement, toutes les lectures étant faites à une concentration constante d'essence, seul l'effet de la température est représenté.

La Figure 5-4 montre les signaux normalisés pour les différentes températures testées.

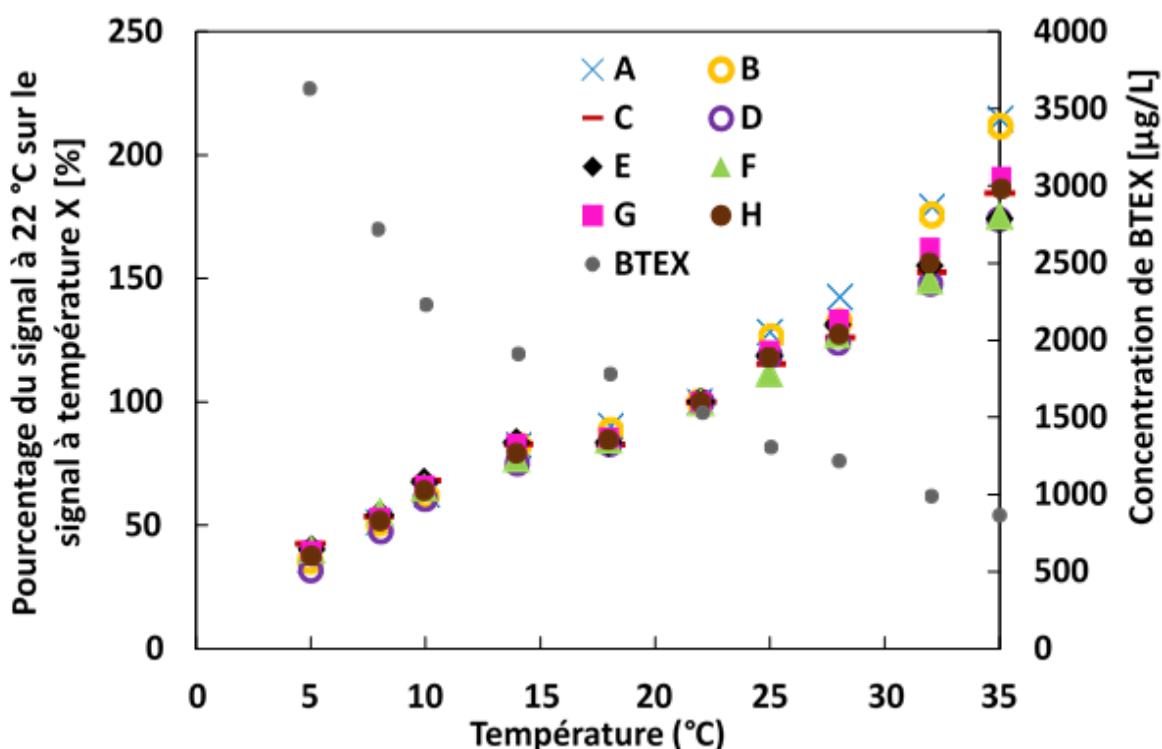


Figure 5-4. Ratio du signal transmis par les sondes à une température donnée l'eau par rapport au signal transmis à 22°C (axe de gauche), en fonction de la température de l'eau, et concentration en BTEX correspondante dans le mélange (500 mg/L d'essence ajoutée)

La Figure 5-4 démontre que toutes les sondes sont affectées par les changements de température. En effet, entre 5 et 35°C, le ratio de signal généré par les sondes augmente d'un facteur de 5 alors que la concentration en BTEX diminue d'un facteur de 4 environ.

Pour interpréter cette figure qui apparaît à priori contre-intuitive, il faut considérer plusieurs facteurs dont:

- **La diminution de la concentration de BTEX dans le mélange eau-essence** s'explique par: (i) la volatilisation des composés BTEX qui augmente avec la température, (ii) les échantillons collectés répétitivement au cours des essais de température et nécessitant, à chaque prélèvement d'échantillon à la vanne, l'ouverture du réacteur. En effet, malgré l'utilisation d'un réacteur fermé et la minimisation de l'espace entre la surface du mélange et le couvercle du réacteur, une volatilisation des BTEX a eu lieu lors des essais, et a été aggravée sous l'effet de la température, tel que rapporté par Fingas (2015).

- **L'augmentation de la solubilité des composantes de l'essence détectées par les sondes, incluant les BTEX et le HAP, dans l'eau en fonction de la température.** Par exemple, une augmentation de température de 0 °C à 25 °C augmente la solubilité du benzène de 1 678 à 1 755 mg/L; la solubilité du toluène baisse légèrement de 724 à 573 mg/L (Polak & Lu, 1973). Il faut aussi rappeler ici que nos essais ont été réalisés avec ajout d'un dispersant, le DMSO. L'ajout de DMSO peut augmenter légèrement la solubilité des HAP et des BTEX. Par exemple, L'ajout de DMSO à des suspensions d'huile Ma condo brute et ayant été récupéré dans l'environnement (*weathered*) augmente légèrement la solubilité des HAP mais influence peu la concentration de COV (Philibert, Lyons, Philibert, & Tierney, 2019). Le DMSO augmente également la solubilité des BTEX dans l'eau douce, comme celle utilisée dans les essais. On peut donc supposer qu'une augmentation dans la phase liquide ait été possible avec l'augmentation de la température. Toutefois, en raison des pertes encourues lors de l'ouverture répétée du réacteur, les résultats expérimentaux de BTEX montrent le contraire. Une augmentation des concentrations de BTEX en fonction de la température ne s'est donc pas produite et ne peut être évoquée comme indicatrice d'une augmentation de la concentration des autres composantes de l'essence détectables par les sondes testées. Cependant, l'augmentation de la concentration de HAP dans la phase aqueuse peut expliquer en partie l'augmentation du signal. En effet, les HAP, qui ont moins tendance à se volatiliser que les BTEX, ont une plus grande solubilité en eau chaude (la solubilité du pyrène passe de 0,15 g/L à 2,6 g/L de 4 à 25 °C) (Yalkowsky & He, 2010). L'augmentation de la fraction dissoute de HAP (et potentiellement de d'autres composés non volatils) peut aider à l'augmentation de la concentration perçue par les sondes.
- **Dans le cas de l'absorption et de la fluorescence, une décroissance de température cause un décalage vers le rouge ou vers le violet dans le spectre d'ondes absorbées ou fluorescées par les molécules et une diminution de l'intensité de la lumière émise** (Ito, 1960; Nichols, 1910). Ce décalage du pic d'absorption ou de fluorescence vers la droite ou vers la gauche du spectre déplace le spectre qui pourrait ne plus correspondre pas à la valeur maximum du pic de fluorescence/absorption. Bien que ce changement de spectre ne soit que de quelques nanomètres (environ 5 nm pour une baisse de température de 200 °C), il pourrait influencer les résultats de mesure selon les caractéristiques optiques des sondes. Nichols (1910) a également démontré que l'intensité de la fluorescence de l'anthracène, un

HAP, diminue de moitié entre 20 °C à -185 °C. Une haute température favoriserait une intensité plus grande de la lumière fluorescée. Ito (1960) a démontré des phénomènes semblables avec l'absorption UV. L'absorption du phénol de 35 % entre 60 et -70 °C. Il est donc probable que le déplacement et l'augmentation de l'intensité expliquent en partie l'augmentation de signal observée. Il n'est pas possible de quantifier cette augmentation ne disposant pas des caractéristiques optiques des différentes sondes.

L'hypothèse la plus probable expliquant la déviation du signal transmis par les sondes avec l'augmentation de température est une interférence avec les technologies mêmes des sondes testées. Bien que l'influence de la température sur la solubilisation des composés BTEX et HAP ainsi qu'une augmentation de l'intensité de la lumière émise ou absorbée par ces molécules puissent expliquer en partie la hausse du signal, ces facteurs ne sont pas assez importants pour augmenter le signal des sondes d'un facteur de 5. Le transfert gaz/liquide, l'absorption UV et la fluorescence sont influencés par la température. Ceci s'applique à la fois aux technologies immergées avec transfert à la phase gazeuse. Le transfert gaz/liquide repose sur la volatilisation des molécules dans la phase gazeuse, et ce transfert de masse est dépendant de la température.

En conséquence, si la calibration n'est pas ajustée en fonction de la température, les technologies sous-estimeront probablement la concentration en BTEX à faibles températures et surestimeront la concentration en BTEX à hautes températures. Cet effet est important à considérer au Québec car les températures de l'eau dans les sources de surfaces varient de presque 0 à plus de 30°C. Dans le cas critique d'un déversement d'hydrocarbures sous couvert de glace, la détection de la présence d'hydrocarbures par ces sondes ne serait pas fiable. Un tel déversement représente cependant un risque important pour les prises d'eau, puisque les composés critiques du mélange d'hydrocarbures (e.g. benzène) seraient moins facilement volatilisés avant l'atteinte de la prise d'eau, et il serait plus complexe d'un point de vue remédiation (Marcotte et al., 2016).

Bien que certaines des sondes testées affichent la température de l'eau, aucune ne prend en compte cette valeur dans son algorithme d'analyse. Tous les fabricants recommandent la recalibration de leur instrument lors de changement de température de l'eau (au printemps et en automne). Selon les résultats obtenus dans ces essais, une calibration au minimum à chaque changement de 10°C est recommandée. Cependant, la correction du signal en fonction de la température par un algorithme intégré à la sonde représenterait une solution plus optimale.

5.6 Effet de la turbidité (expérience 3)

L'essai de turbidité vise à quantifier l'impact d'une turbidité typique sur les lectures des sondes. En effet les turbidités à l'eau brute des sources d'eau potable dans les rivières au Québec varient de moins de 2 à plus de 100 UTN. Il est donc important de maintenir un bon niveau de détection par les sondes pour une gamme de turbidité, la turbidité augmentant de façon majeure dans les fleuves/rivières au printemps, et dans une moindre mesure à l'automne. Aussi, certaines sources d'eau, tel que l'eau de la rivière des Prairies ou de la rivière des Mille-Îles, sont relativement chargées en matières organiques et en turbidité même hors période de renversement.

La Figure 5-5 présente les concentrations en benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes, et BTEX totaux mesurées dans l'eau de la rivière des Mille-Îles filtrée ($\leq 0,1$ UTN) ou chargée en particules de turbidité naturelle (30 UTN), suite à l'ajout de 100 mg/L d'essence dans le réacteur avec un temps de contact de 18 h. Les barres d'erreur représentent les écart-types des analyses GC-MS. On observe que les concentrations en benzène et toluène sont légèrement plus faibles en eau turbide (différence de 1-5%), tandis que les concentrations en éthylbenzène et xylènes sont légèrement plus élevées (différence de 4-5%). Globalement, la concentration en BTEX totaux ajoutés dans le mélange est comparable (différence de 2%) entre l'eau turbide et l'eau non turbide. Les valeurs p calculées pour tous les composés avec Excel (test bilatéral apparié) sont au-dessus de 0,05 (valeurs calculées entre 0,6914 et 0,9418), indiquant que l'hypothèse nulle est réfutée, soit que la concentration des composés BTEX dans l'eau filtrée et l'eau turbide est significativement similaire.

Les résultats montrent aussi que la méthode d'extraction « purge and trap » sur une aliquote utilisée pour l'analyse n'était pas affectée par la turbidité, ce qui est en accord avec les observations de Paul Cynthia and Puls Robert (2007). Aussi, considérant que les échantillons n'ont pas été filtrés avant l'analyse GC/MS et que la méthode d'extraction utilisée permettait d'extraire les COV de la phase particulaire, on ne peut conclure sur la fraction de BTEX présente en phase dissoute et/ou particulaire (adsorbée sur les particules de turbidité) dans le mélange. Selon la littérature, une petite fraction de COV (<5%) serait adsorbée sur les particules dépendamment de leur affinité envers les particules en question (Bianchi & Varney, 1998). La proportion des COV dissous ou adsorbés dépend de la taille des particules en suspension, mais également de leur teneur en carbone organique (Karickhoff, Brown, & Scott, 1979). On peut donc présumer que la concentration en BTEX dans l'échantillon turbide était sous formes dissoute et particulaire.

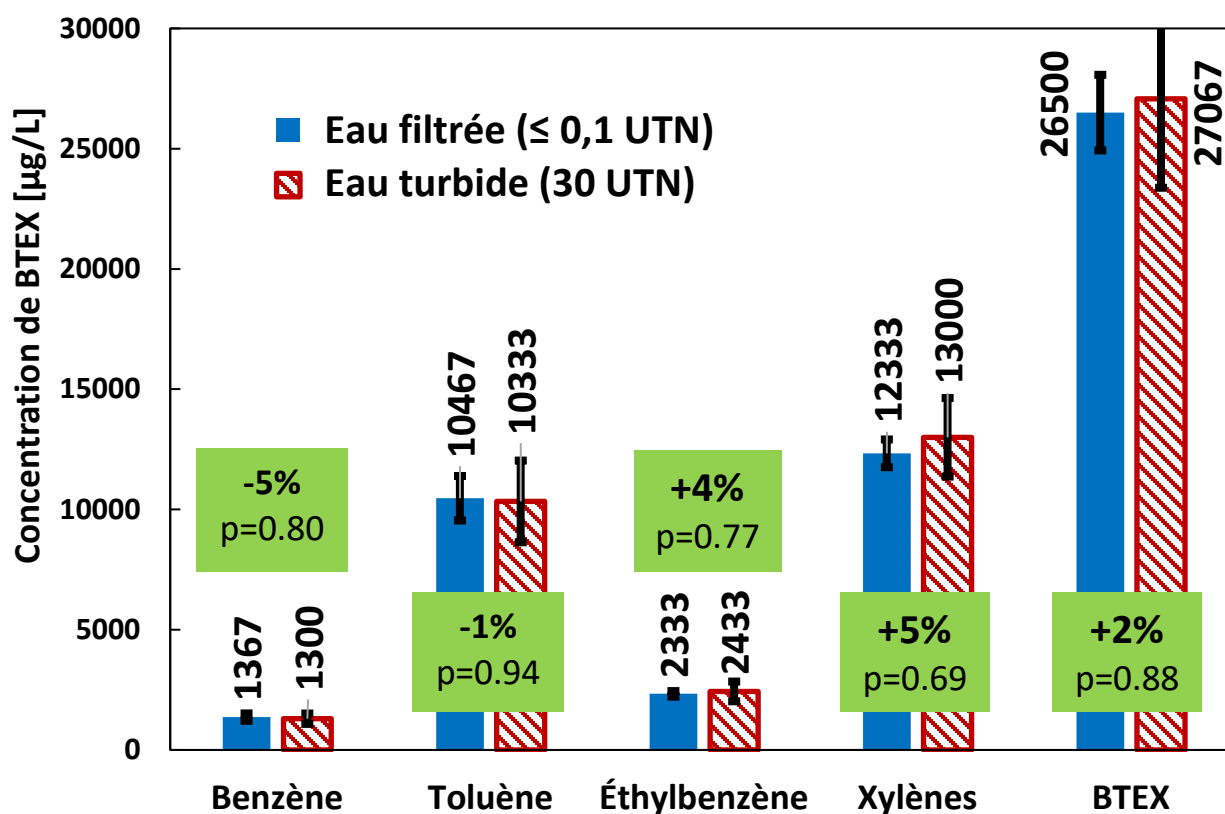


Figure 5-5. Concentration de benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes, et BTEX totaux mesurée dans l'eau filtrée ($\leq 0,1$ UTN) et dans l'eau turbide (30 UTN) de la rivière des Mille-Îles après 18 heures de temps de contact (100 mg/L d'essence ajoutée) à 20 °C. Les variations (haut) et les valeurs p (bas) entre les deux eaux sont présentées pour chaque composé dans les boîtes vertes

La Figure 5-6 présente les signaux générés par les sondes en conditions d'eau turbide et non turbide. Les barres d'erreurs représentent les écart-types des signaux des sondes. Ces écart-types apparaissent plus petit que ceux sur la Figure 5-5 puisque l'axe des Y, qui donne les signaux des sondes, est en échelle logarithmique. On observe que les lectures des sondes optiques sont toutes affectées par la présence de 30 UTN, excepté pour la sonde B (absorption UV-vis). En effet, le signal baisse de 25-42% pour ces sondes en présence de turbidité, et de seulement 2% pour la sonde B. En effet, les méthodes optiques sont affectées par les effets de masquage de lumière UV créés par la présence de particules de turbidité dans l'eau. Cet effet de masquage est par ailleurs aussi observé avec la désinfection UV qui tient compte du niveau de transmittance de l'eau pour la prédiction d'inactivation. Ainsi, les particules de turbidité diminuent la concentration perçue par les capteurs des sondes et leur signal, car la lumière émise et reflétée est dispersée (HACH, 2018).

Aussi, tel que mentionné ci-haut, une fraction des BTEX a potentiellement été adsorbée sur la phase particulaire du mélange turbide ; en conséquence, les signaux plus faibles transmis par les sondes en eau turbide pourraient en partie être expliqués par des concentrations en BTEX plus faibles dans la phase dissoute du mélange. La sonde B analyse également l'eau dans le spectre du visible (c'est une sonde d'absorption UV-vis) et affiche la turbidité de l'eau. Cette sonde, tout comme la sonde A (absorption, mais qui ne lit pas dans le visible), est multiparamétrique. De ce fait, elle est capable de mesurer les hydrocarbures présents dans l'eau et la turbidité (entre autres). À l'aide d'un algorithme, la concentration d'hydrocarbures peut être corrigée en fonction de la turbidité de l'eau. On observe que cette correction est efficace puisque la différence de signal mesuré entre l'eau turbide et l'eau non turbide est de seulement 2%, soit négligeable.

Finalement, la sonde D qui fonctionne par transfert gaz/liquide (et non par une technologie optique) est très peu affectée par l'augmentation de turbidité comparativement aux sondes optiques (variation de 9% au lieu de de >25%), car sa méthode de détection n'est pas influencée par les paramètres optiques de l'eau. Aussi, cette méthode semble efficace pour détecter les COV potentiellement adsorbés sur les particules.

Pour vérifier la signification des variations entre l'eau filtrée et l'eau turbide, des t-tests ont été calculés dans Excel (test bilatéral apparié). En se référant à un seuil de signification de $p \leq 0,05$, on note que le signal des sondes dans l'eau filtrée et l'eau turbide est significativement différent avec et sans turbidité pour 6 des 8 sondes testées (valeurs p en jaune dans la Figure 5-6). Les seules sondes testées dont la turbidité n'affecte pas le signal sont donc les sondes B et D.

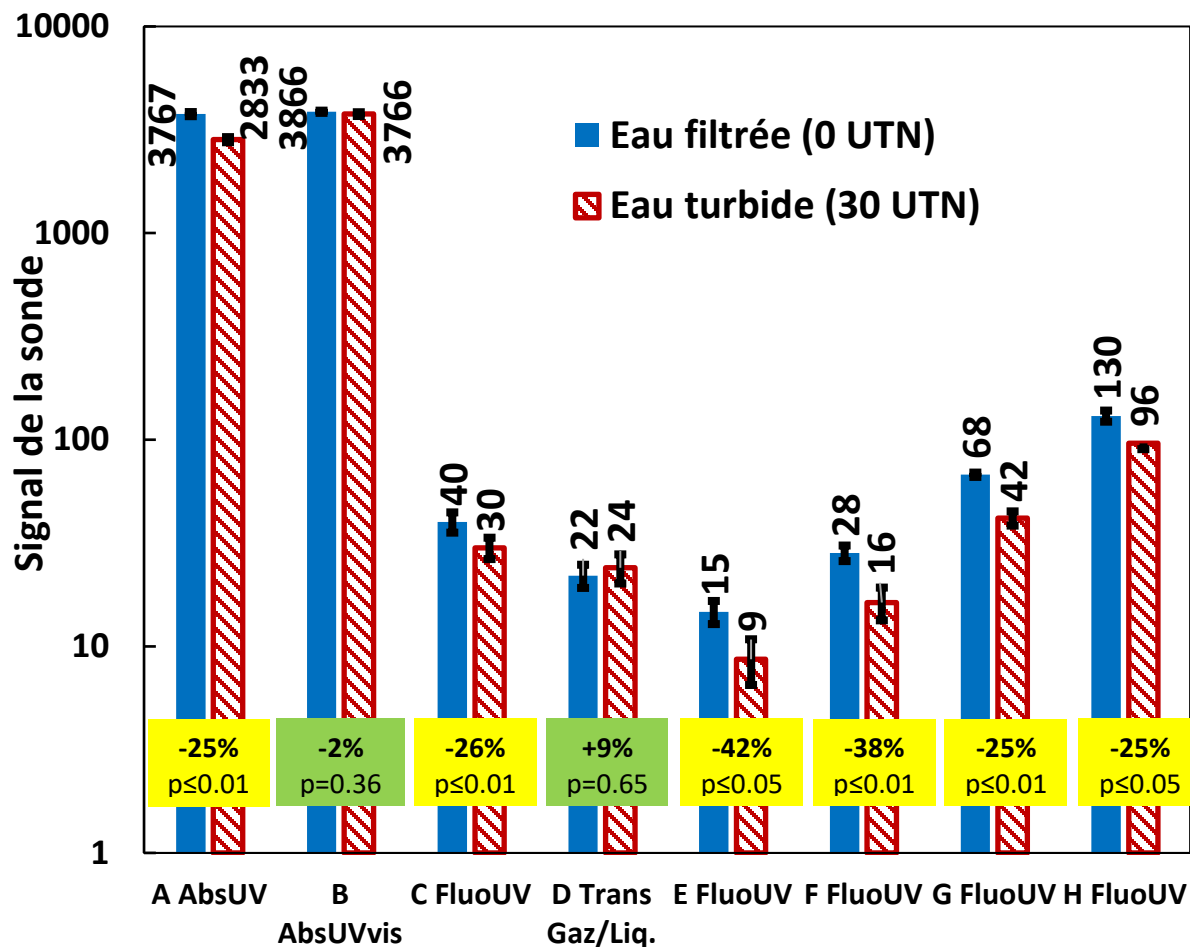


Figure 5-6. Signaux transmis par les sondes dans l'eau filtrée (0 UTN) et dans l'eau turbide (30 UTN) et pourcentage de différence (essence, 100 mg/L). Les variations (haut) et les valeurs p (bas) entre les deux eaux sont présentées pour chaque sonde dans les boîtes. Les boîtes jaunes représentent des valeurs p en dessous de 0,05 et les boîtes vertes représentent des valeurs p au-dessus de 0,05

5.7 Effet de l'encrassement (expérience 4)

L'encrassement des sondes peut être de deux types : un encrassement progressif causé par la matrice de l'eau soit par formation de dépôts minéraux ou organiques ; ou soit l'accumulation de salissures sur les surfaces de la lentille causée par des concentrations élevées d'hydrocarbures suite à un déversement. Considérant la durée limitée de prêt des sondes par les manufacturiers, il n'était pas possible de laisser les sondes pendant plusieurs mois dans l'eau brute sans perturbation pour suivre la progression de leur encrassement physique, chimique ou biologique causé par la matrice d'eau ou la croissance de biomasse. Ce type d'encrassement n'a pas été vérifié. Des essais d'encrassement ont toutefois été effectués en simulant un déversement d'essence de 500 mg/L dans le montage pilote. Suite à l'exposition au mélange eau-essence, une série de trois vidanges et rinçage du réacteur de 20 litres a été effectuée. Les signaux transmis par les sondes après chaque lavage ont été normalisés par rapport au signal transmis par les sondes dans l'eau contaminée à l'essence initialement selon l'équation suivante :

$$\text{Ratio} = \frac{\text{moyenne des signaux de la sonde au lavage } X}{\text{moyenne des signaux de la sonde à 500 mg/L}} * 100 \quad \text{Équation 5-2}$$

Par conséquent, un ratio de 100% indique un niveau d'encrassement maximum correspond à l'encrassement initial (500 mg/L essence). La Figure 5-7 présente l'évolution du ratio de signal à la suite de l'épisode de haute charge d'essence (500 mg/L). Dans le cas des sondes submersibles E, F et G, l'encrassement de la sonde est maximum avant le 1^{er} lavage (100%), et reste inchangé (90-110%) après le 1^{er}, 2^e, et 3^e lavage. Ainsi, ces sondes transmettaient toujours un signal correspondant à une forte concentration d'essence en l'absence d'essence dans l'eau, et ce malgré les trois lavages réalisés. Cet effet s'explique par la formation d'une fine couche d'hydrocarbures adhérent à la surface des lentilles des sondes. Les sondes submersibles A et B détectaient aussi toujours de l'essence après le 1^{er} lavage (15-25% du signal correspondant à 500 mg/L d'essence pour A et B), cependant après le 2^e et le 3^e lavage le ratio de signal était <5% et <1% respectivement. L'encrassement moins important mesuré pour les sondes A et B est expliqué par le matériau de la lentille (saphir), limitant l'adhésion des hydrocarbures sur la lentille. Le matériau constituant les lentilles des autres sondes n'a pas été divulgué par les fabricants, mais apparaissait plus sujet à l'encrassement. La plupart des sondes submersibles restaient encrassées après trois lavages (les sondes A et B proviennent du même fabricant). À l'inverse, les sondes non

submersibles n'ont pas été affectées par cet essai, puisque le ratio de signal diminuait drastiquement (baisse de 60 à 95 %) après le premier lavage. Ainsi, les hydrocarbures n'adhéreraient pas facilement au système mécanique de pompage de ces appareils.

Ces observations nous portent à recommander de laver régulièrement les lentilles des sondes submersibles pour ne pas affecter la fiabilité de leurs lectures.

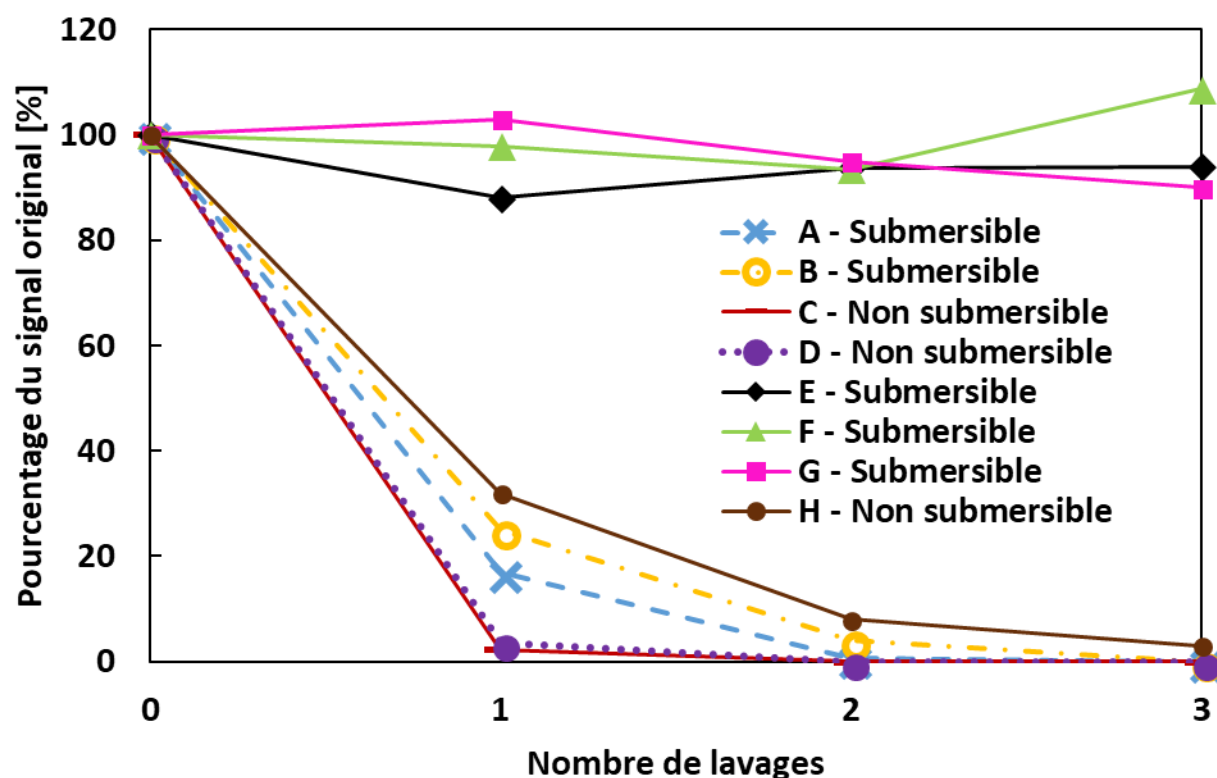


Figure 5-7. Pourcentage de signal transmis par les sondes par rapport au signal en conditions d'encrassement (500 mg/L, essence), en fonction du nombre de lavages

5.8 Choix des sondes selon le type d'hydrocarbures déversés

Le Tableau 5-7 résume les résultats obtenus pour les huit sondes testées.

Tableau 5-7. Tableau récapitulatif des performances et caractéristiques des sondes

	Code de sonde							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Méthode de détection	Abs. UV	Abs. UV-vis	Fluor. UV	Transfert gaz/liquide	Fluor. UV	Fluor. UV	Fluor. UV	Fluor. UV
Composés testés	BTEX	BTEX	HAP	COV (BTEX et quelques HAP)	HAP	HAP	HAP	HAP
Submersible	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Non
Temps de lecture	1 min	1 min	1 min	20 min	1 s	1 s	1 s	3 s
Limite kérosène*	500	1000	2000	250	2000	2000	1000	1000
Limite essence*	50	50	1000	200	200	200	100	100
Limite diésel*	25	50	50	50	50	200	50	50
Effet de la température?	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Effet de la turbidité?	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Oui	Oui	Oui
Encrassement?	Non	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Non

Note : *la limite correspond ici au seuil minimal détecté (triplicata de lecture non-nuls) par les sondes parmi la gamme de concentrations testées.

À la vue des résultats, il est clair que la performance des sondes varie selon le type d'hydrocarbures à détecter. Toutefois, les sondes suivantes sont recommandées selon la forme d'hydrocarbures déversée en fonction du risque de déversement en amont de la prise d'eau :

- **Déversement de kérosène** : la sonde D de transfert gaz/liquide est recommandée. En effet, bien que cette sonde présente une fréquence de lecture de 20 minutes (50% du signal, 2 h pour atteindre le 100%), son niveau de sensibilité relativement plus bas que les autres

sondes (250 µg/L vs 500 µg/L ou plus) permettrait une réponse plus hâtive si la nappe de contaminant arrive progressivement vers la prise d'eau brute. De plus, puisque le kérosène est composé de produits plus légers et assez odorants, un nez électronique est le mieux adapté à sa détection.

- **Déversement d'essence** : la concentration limite d'essence, considérant un pourcentage volumique de 1,2 % v/v de benzène dans l'essence, est de 32 µg/L. Aucune sonde testée n'été capable de lire une valeur de 25 µg/L, mais deux sondes (A et B) peuvent détecter l'essence à des concentrations d'au moins 50 µg/L. Leur sensibilité est donc située entre 25 et 50 µg/L. Puisque ces deux sondes sont les seules en mesure de détecter l'essence dans cette plage, elles sont les plus adaptées à détecter l'essence parmi les sondes testées.
- **Déversement de diésel** : la concentration limite de diésel, considérant un pourcentage volumique de à 0,56 % v/v % v/v de benzène dans l'essence, est de 71 µg/L. Toutes les sondes (à l'exception de la sonde F) étaient capables de détecter le diésel à des valeurs de 50 µg/L, voire de 25 µg/L pour la sonde A. Le choix de la sonde revient donc aux exploitants. Pour des eaux brutes qui sont sujettes à des variations de turbidité élevées, les sondes B et D sont recommandées. Pour obtenir la meilleure sensibilité, la sonde A est à prioriser. Si le minimum de maintenance est important, les sondes A, B, C, D et H demandent moins d'entretien comparativement aux autres sondes. D'autres considérations comme les coûts d'exploitation, l'intégration au procédé, la facilité de l'interface, le support technique à proximité et calibration *in situ* doivent également être pris en compte.
- **Déversement de pétrole brut** : bien que les sondes n'aient pas été testées dans un mélange eau-pétrole brut, les sondes C, E, F, G et H peuvent être recommandées compte tenu de leur capacité à détecter les mélanges riches en HAP.

À titre d'information pour les exploitants, la gamme de signaux attendus par les différentes sondes selon la forme et la concentration d'hydrocarbures déversée est détaillée au Tableau 5-6. Bien que ces données représentent des valeurs pilotes (système fermé, utilisation du DMSO pour homogénéiser le mélange, etc.), elles peuvent être prises comme valeurs indicatives.

5.9 Calibration des sondes

Toutes les sondes, à l'exception de la sonde H, ont été calibrées par les fabricants avant d'être testées. Les sondes sont normalement calibrées à l'aide d'une solution composée d'un ou de plusieurs hydrocarbures, et non des « mélanges » d'hydrocarbures comme l'essence ou le diesel. La calibration des sondes est faite avec des molécules dont le profil correspond bien avec la technologie de la sonde. Par exemple, la sonde D, qui fonctionne par transfert gaz/liquide, utilise le toluène, une petite molécule qui se volatilise facilement. Les sondes B, E, F et G sont calibrées avec une solution d'un ou plusieurs composés qui fluorescent bien.

Tableau 5-8. Méthode de calibration des sondes testées

	Code de sonde							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Méthode de détection	Abs. UV	Abs. UV-vis	Fluor. UV	Transfert gaz/liquide	Fluorescence UV			
Composés testés	BTX et quelques HAP		HAP	VOC	HAP			
Calibration avec :	BTX		Phénol	Toluène	UV fluorescence standard	Carbazole	Phénanthrène (HAP)	Gasoline range organic standard
Calibration possible avec d'autres composés?	Oui		Inconnu		Oui	Inconnu		Oui
Sensibilité annoncée	basse µg/L		20 µg/L	10 µg/L	1,2 µg/L	0,005 µg/L	0,3 µg/L	basse µg/L

Plusieurs des sondes testées peuvent être calibrées avec d'autres composés. Cette fonction est principalement utilisée lorsque la composition du mélange d'hydrocarbures susceptible d'atteindre l'eau est connue et stable (p. ex. dans un procédé pétrochimique), ce qui permet une quantification relative de la contamination. Cette fonctionnalité pourrait permettre aux UTEP de calibrer leur sonde pour le « pire » mélange d'hydrocarbures dans leur eau brute.

L'étape importante est donc d'identifier le type d'hydrocarbures le plus susceptible de contaminer la prise d'eau. Pour ce faire, il faut effectuer une analyse de risque établissant les types de

déversements probables à l'eau brute (ou en usine) de l'UTEP et d'utiliser ce mélange pour calibrer la sonde. Une analyse de ce type a été effectuée par Barrette (2018) pour 28 usines de la grande région de Montréal. Dans ce cas, il a été démontré que plusieurs prises d'eau potable considérées sont sujettes à des risques importants de déversement de plusieurs types d'hydrocarbures en amont de leurs prises d'eau, compte tenu de la présence de plusieurs oléoducs dans la région.

La Figure 5-8 illustre les concentrations seuils de différents mélanges d'hydrocarbures (kérosène, essence, diésel et pétrole brut) selon le plus bas niveau reporté aux Tableau 5-2 et Tableau 5-3, ainsi que le contaminant limitant leur concentration seuil. Un organigramme similaire utilisant des seuils plus élevés (CMA de Santé Canada pour le kérosène et MCL de l'USEPA pour l'essence, le diésel et le pétrole brut) est présenté à l'annexe D. Il est intéressant de noter que le benzène est le contaminant critique pour tous les types d'hydrocarbures considérés, sauf pour le kérosène pour lequel les xylènes sont les composés critiques au niveau réglementaire (limitant le kérosène à 10,7 mg/L) et l'éthylbenzène est le composé critique au niveau esthétique (limitant le kérosène à 551 µg/L). Considérant la limite réglementaire du kérosène très élevée, la limite esthétique du kérosène est illustrée à la Figure 5-8. Une liste de sondes capables de détecter cette concentration seuil est présentée avec le signal attendu de la sonde à cette concentration.

Pour l'essence, seules les sondes A et B étaient capables de lire un signal à 50 µg/L, mais incapables de lire des triplicatas non nuls à une concentration de 25 µg/L. Il est impossible de conclure leur capacité de détecter l'essence à une concentration de 32 µg/L. Pour le kérosène, seules les sondes A et D étaient capable de lire un signal en dessous du seuil olfactif (551 µg/L). Finalement, toutes les sondes pouvaient détecter la concentration réglementaire du kérosène (10,7 mg/L).

Si plusieurs types de déversements sont susceptibles de se trouver dans l'eau brute, il est recommandé d'effectuer la calibration pour le mélange qui donne le plus petit signal de la sonde. Bien que les résultats pour le pétrole brut n'aient pas été testés, les sondes qui ont bien performé pour le diésel devraient également bien performer pour le pétrole brut vu sa haute concentration de HAP relative. Il faut noter que les signaux des sondes aux concentrations seuils sont assez bas (entre 0,5 et 2,25), mais que les signaux des sondes étaient stables durant les essais et comportaient peu de bruit.

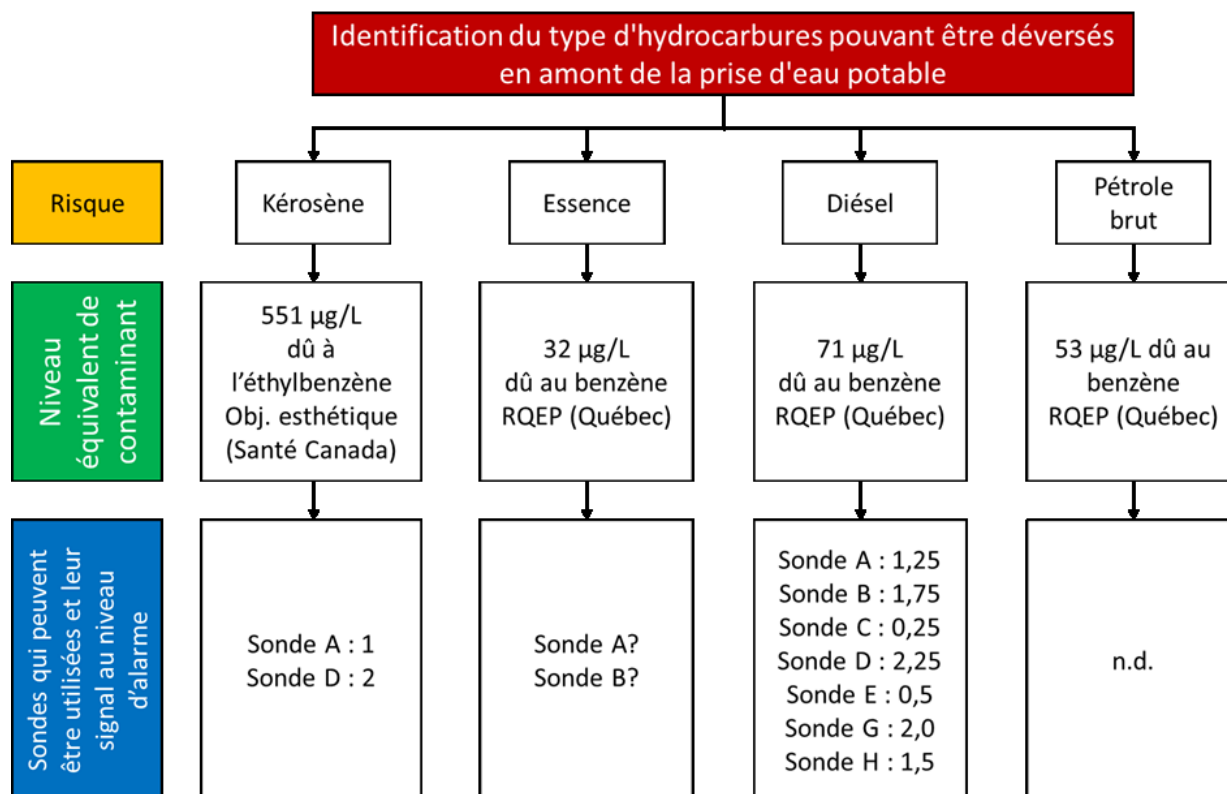


Figure 5-8. Le choix des sondes en fonction du type d'hydrocarbures et des normes et recommandations d'eau potable au Québec et au Canada

*n.d. pour non déterminé.

5.10 Détection rapide d'hydrocarbures dans l'eau

Il existe plusieurs solutions de détection d'hydrocarbures en « kits » disponibles sur le marché. Ces systèmes de détection rapide peuvent permettre de vérifier s'il y a effectivement une contamination de l'eau lorsque l'alarme de la sonde est déclenchée.

Le Tableau 5-9 recense quelques produits disponibles sur le marché. Ces produits n'ont pas été testés lors de cette étude et les données proviennent des fabricants. Toutefois, nous croyons qu'ils sont d'intérêt s'ils peuvent assister les exploitants à interpréter les réponses de sondes qui ne sont pas spécifiques aux contaminants normés.

Les principes analytiques de détection diffèrent énormément d'un produit à l'autre. L'utilisation de réactifs chimiques, de tests immunologiques (immunoassay), de tests colorimétriques (comme pour les tests de pH) et de cristaux flottants en sont quelques exemples. Quant aux senseurs qui mesurent

les COV dans l'air, ceux-ci utilisent le plus souvent des détecteurs de photoionisation. Les senseurs émettent de la lumière UV à haute énergie qui arrache des électrons des COV, leur donnant ainsi une charge positive. La sonde détecte la charge et convertit ce signal en une concentration équivalente de COV. Cette méthode n'est pas sélective à un seul composé et ne peut départager la concentration de chaque COV.

L'examen du Tableau 5-9 montre que la sensibilité d'un seul test de type 'kit' dans l'eau pourrait assister à l'interprétation des signaux de sondes. De plus, les analyseurs d'air pourraient mesurer la présence de COV à des niveaux pertinents à l'interprétation des signaux.

Tableau 5-9. Exemples de systèmes de détection rapide de produits pétroliers

Nom	Hydrocarbon Detection Strips	OilScreenWater (Crystals)	Hanby TPH Water Kit	RaPID Assay Total BTEX/TPH	Series 8900 BTEX Analyzer	Ion Science Cub
Fabricant	C.I.Agent	Cheiron	Hanby	Modern Water	Mocon	geotech
Kit ou instrument ?	Kit				Instrument	
Air ou eau?	Eau				Air	
Méthode	Papier (comme pour le pH)	Cristaux	Réaction chimique	Test immunologique	Photoionization	
Composés détectés	Hydrocarbures	TPH		BTEX/TPH	COV	
Sensibilité	10 – 25 mg/L essence 1 – 5 mg/L lubrifiant	10 mg/L	200 µg/L	20 µg/L	<0,05 µg/L Benzène, <0,1 µg/L Toluène, <0,1 µg/L Etlbenzène, <0,1 µg/L Xylènes	1 µg/L isobutylène équivalent
Temps de réponse	10 s		10 min	1 h	12 min	13 s

À partir de ces informations partielles, la validation de la présence de composés normés par des méthodes fiables et validées comme la CG-MS demeure la seule façon de confirmer la présence des composés d'intérêt sanitaire à de faibles concentrations.

5.11 Localisation des sondes de détection aux prises d'eau potable

Les sondes de suivi en continu des hydrocarbures devraient être placées en tête de la chaîne de traitement, soit dans le puits d'eau brute, pour minimiser le temps de réaction et l'entrée des hydrocarbures dans l'UTEP. Cependant, si l'on ferme les vannes d'alimentation de la prise d'eau lors d'une contamination de l'eau brute, les sondes ne pourront pas suivre l'évolution des concentrations en hydrocarbures dans la source d'eau. Des échantillons prélevés à la source d'eau devront donc être analysés pour déterminer si les vannes d'alimentation peuvent être réouvertes. Considérant la probable concentration des hydrocarbures à la surface de l'eau, un point d'échantillonnage sur une bouée dans la source ou un point d'échantillonnage fixe placé à quelques centimètres plus bas que le niveau minimal du puits d'eau brute serait préférable. La concentration des hydrocarbures à la surface de l'eau permettrait une détection hâtive par la sonde et donnerait plus de marge de manœuvre aux exploitants pour réagir à la contamination. En réalité, les surfaces d'écoulement en eau de surface et le puits d'eau brute sont des systèmes ouverts à l'air. Les composés volatils peuvent librement se transférer à la phase gazeuse, diminuant leur ratio dans le mélange d'hydrocarbures. L'agitation de la surface de l'eau augmente également le taux de volatilisation. Puisque les composés volatils comme les BTEX et certains HAP sont le plus souvent analysés par les sondes, celles-ci auront de la difficulté à détecter les mélanges d'hydrocarbures à de basses concentrations et pourraient sous-estimer les concentrations reportées. Pour remédier au problème, il est conseillé d'installer une ligne de cuivre partant de la prise d'eau brute située dans la rivière jusqu'à la sonde en continu installée dans l'usine. Cette ligne permettrait de faire le suivi des hydrocarbures à la source d'eau et pourrait également être partagée avec d'autres sondes en continu (UV, turbidimètre, thermomètre, etc.). Elle aurait l'avantage d'alerter les exploitants rapidement d'une contamination de l'eau, et de suivre l'évolution de cette contamination à la source.

Il est à noter que les UTEP ne sont pas actuellement équipées de détecteurs de COV dans l'air, contrairement aux usines de traitement des eaux usées. Ces instruments seraient intéressants à ajouter dans les UTEP (au niveau du puits d'eau brute par exemple) pour agir à titre de complément aux sondes d'hydrocarbures dans l'eau (alertes de déversement), et parallèlement pour protéger les travailleurs de l'usine de niveaux élevés de COV dans l'air (selon les seuils Santé et Sécurité au Travail ou SST).

5.12 Utilisation des sondes en cas de déversement accidentel

Le processus de sélection d'une sonde de suivi en continu des hydrocarbures en fonction du risque de déversement à la prise d'eau (i.e. du type d'hydrocarbures déversé) est très important. Cependant, il est aussi essentiel de statuer sur la chaîne d'actions à entreprendre suite à un signal d'alerte transmis par les sondes.

D'abord, un niveau d'alarme fixe est possible, mais ne serait pas forcément indicateur du niveau de risque de présence de contaminants ayant un effet sur la conformité des UTEP aux normes d'eau potable, ou pouvant représenter un risque d'exposition à court et moyen termes du consommateur. Selon le mélange d'hydrocarbures présent et les modifications de sa composition pendant son transport jusqu'à la prise d'eau, la présence des composés considérés comme toxiques peut varier considérablement. Ceci complexifie l'interprétation des signaux des sondes étudiées. Il n'y a pas de sondes permettant de statuer sur le niveau des BTEX présents à la prise d'eau, seulement sur la probabilité de présence.

Même si le signal des sondes n'est pas un signal spécifique aux composés normés, un signal négatif ou faible demeure cependant très utile pour les exploitants. En dessous d'un certain seuil soit normatif ou olfactif, la probabilité de présence de composés normés serait quasi nulle. Par contre, le signal des sondes peut servir d'indicateur de la présence potentielle de composés normés. Par analogie, on peut considérer des indicateurs de traitement comme la turbidité qui peuvent mener à des non-conformités de traitement sans toutefois constituer un réel risque sanitaire. En effet, le risque sanitaire est défini par la présence de pathogènes, dont la concentration n'est pas proportionnelle à la turbidité. Une pointe de turbidité à l'eau brute ne correspond pas forcément à une pointe de pathogènes. De même, la détection de la biomasse de cyanobactéries par fluorescence *in vivo* directement à la prise d'eau permet de statuer sur le risque de présence de cyanotoxines.

Un choix conservateur de seuil d'alarme serait de ne considérer que la présence potentielle maximale du benzène dans l'essence, ou encore le seuil olfactif du mélange le plus facilement détectable par les consommateurs, soit un seuil très faible de 5 µg/L (McKee et al., 1972). Cependant, dépendamment du type d'hydrocarbures déversés, un niveau d'alarme conservateur pourrait mener à des alarmes ne correspondant pas à un risque d'exposition aux composés jugés toxiques et normés selon le type d'hydrocarbures présents. On peut toutefois argumenter qu'un seuil d'alarme conservateur est cohérent avec le fait que les consommateurs considèrent que la présence

même d'hydrocarbures dans l'eau potable est inacceptable dans toutes circonstances. Cette perception des consommateurs est importante dans le choix des niveaux d'alarme, même si les seuils jugés pertinents au niveau des impacts sanitaires potentiels et des normes de qualité ne sont pas atteints.

Il apparaît préférable d'envisager une approche progressive comprenant des étapes de validation correspondant à des seuils multiples croissants. Avec le seuil le plus bas conservateur, par exemple la détection de faibles concentrations au-delà du seuil olfactif, une première analyse de la situation serait effectuée. Cette première limite conservatrice devrait toutefois être supérieure au bruit de fond de la sonde pour minimiser les fausses alarmes. Pour établir ce bruit de fond, il sera nécessaire de quantifier l'impact des caractéristiques variables de l'eau brute à la prise d'eau. Nos travaux montrent que la turbidité et la température influencent significativement les réponses des sondes étudiées à la présence confirmée de mélanges d'hydrocarbures. Aussi, selon l'expérience rapportée par un exploitant utilisant la sonde C, la turbidité affecterait le signal de bruit de fond donné par les sondes, celui-ci passant de 0,3 à 0,7 mg/L (pour une calibration avec le diesel) en période de fonte des neiges (turbidité environ 50 UTN vs 3-5 UTN hors période de renversement ; transmittance 50% vs 87%). Un autre exploitant utilisant les sondes D et G depuis 2 ans a rapporté un signal de bruit de fond stable, avec de très petites variations saisonnières. Ainsi, l'effet de la matrice d'eau sur le bruit de fond serait variable selon la source. Toutefois, les signaux générés par les sondes au cours des essais étaient toujours au-dessus du bruit de fond. Aussi, les sondes n'ont mesuré aucun faux signal positif excepté en cas d'encrassement des sondes après un déversement simulé. À titre d'exemple, un des exploitants contactés avait établi ses seuils d'alerte sur la base de la norme de benzène et de la fraction de benzène dans l'essence (1%), soit sur une concentration d'essence de 50 µg/L. Deux seuils d'alarmes étaient programmés, soit le signal correspondant à une concentration d'essence de 50 µg/L, et le signal correspondant à la moitié de cette concentration (25 µg/L).

Il est également nécessaire d'établir la fréquence de faux positifs que la sonde peut produire. Une haute fréquence de faux signaux positifs déclenchant des fermetures temporaires de prise d'eau inutilement n'est pas souhaitable compte tenu des impacts sur les étapes de traitement et la gestion du réseau. Après avoir quantifié et documenté le bruit de fond et la propension de l'appareil à produire de faux positifs, ces informations devraient être intégrées dans l'arbre décisionnel et au besoin pour ajuster le seuil d'alerte. La Figure 5-9 montre le percentile des signaux des sondes E

et G. Ces données ont été récoltées une fois par heure par les exploitants de l'usine Atwater pendant une période de 1 an pour la sonde E, et une période de 4 mois pour la sonde G. Cette usine est alimentée par l'eau du fleuve St-Laurent. Seules deux valeurs pour la sonde E (99,95^{ème} centile) et neuf valeurs pour la sonde G (99,91^{ème} centile) varient de $\pm 5 \mu\text{g/L}$ par rapport à la moyenne. Les pics horaires de signal sont temporaires et redescendent à la prochaine lecture (voir annexe E pour les données brutes). Ces données soulèvent le besoin d'un critère de nombres de mesures positives consécutives pour la confirmation de présence. Plusieurs approches pourraient retenues pour l'interprétation de mesures en continu, soit la présence de mesures positives consécutives, le traitement de mesures extrêmes en utilisant la valeur moyenne, l'utilisation d'une double mesure, etc. Dans le cas des sondes E et G, puisque le niveau de la pré-alarme mis en place par l'exploitant était de $25 \mu\text{g/L}$, la sonde G aurait donner deux faux positifs sur une période de 1 an et la sonde E n'aurait pas donner d'alarme sur une période de 4 mois (voir annexe E).

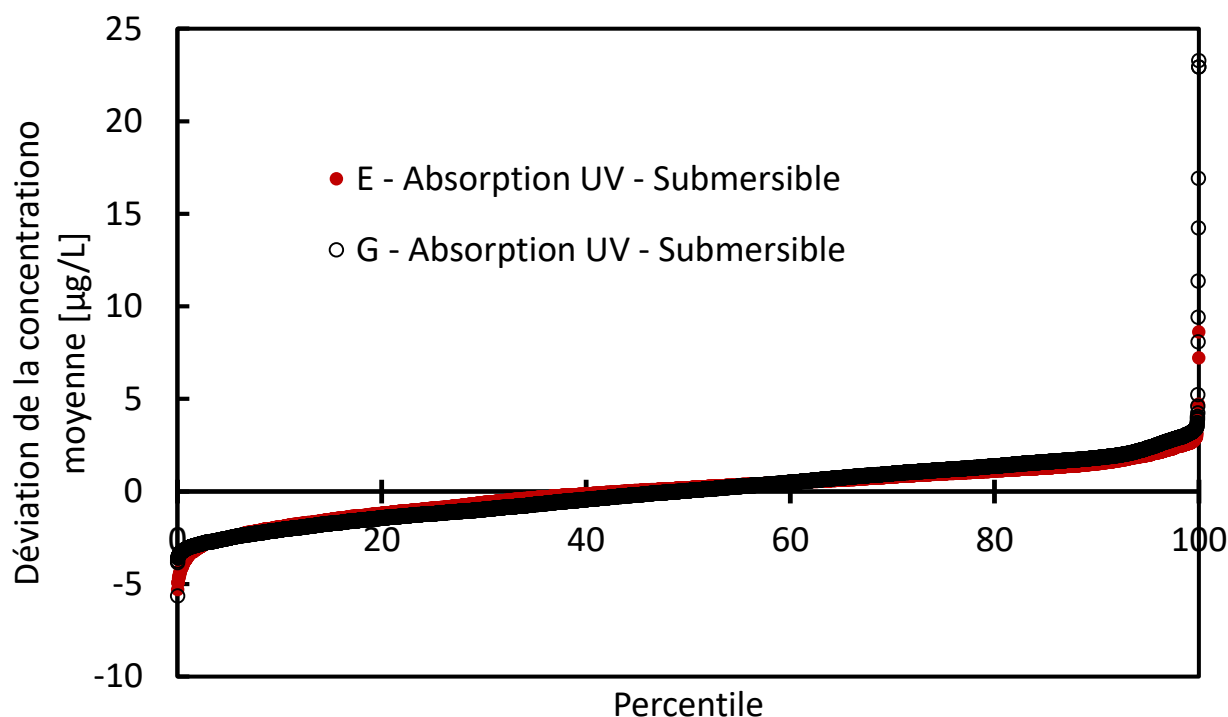


Figure 5-9. Déviation de la moyenne du signal des sondes E et G à l'usine Atwater (eau du fleuve St-Laurent), prise de données aux heures pendant 6 mois (sonde E) et 1 ans (sonde G)

La Figure 5-10 propose une séquence d'actions à suivre lorsqu'un signal positif est émis par une sonde de détection en continu des hydrocarbures à l'eau brute. D'abord, il faudrait purger la ligne d'alimentation des sondes et s'assurer que la lentille de la sonde est bien propre. Si le signal chute, cela indique soit un faux positif, soit une contamination ponctuelle de la ligne d'alimentation. Si le signal est maintenu, une vérification olfactive et visuelle de l'eau brute permet également de confirmer la présence d'hydrocarbures dans l'eau brute, bien que cette étape doive respecter les normes SST de l'UTEP. Une consultation des UTEP en amont et en aval de l'usine touchée est préconisée. Barrette (2018) recommande en effet de mettre en place un réseau de surveillance permettant l'échange en temps réel des informations de détection positives aux prises d'eau potable au Québec. Un tel dispositif existe déjà en Ontario où tout déversement rapporté déclenche à un avis immédiat des gestionnaires des prises d'eau potable en aval de ce déversement. De tels réseaux de communication sont en place et ont aussi fait leurs preuves sur la rivière Ohio, susceptible à des contaminations industrielles assez fréquentes. Avec un tel réseau, les usines en aval de l'usine touchée en premier par un déversement pourront en effet évaluer le besoin de fermer leur prise d'eau de façon préventive et mettre en place des mesures permettant d'augmenter leur résilience (augmentation temporaire de production et ajustement du traitement, etc.).

Ce partage permettrait entre autres d'avertir les UTEP et les autorités d'une contamination potentielle et de recueillir des informations sur la nature et le volume du déversement. Ces informations sont en effet essentielles pour mieux interpréter les signaux transmis par les sondes. En l'absence de confirmation sur le type de déversement, le mélange d'hydrocarbures correspondant au signal le plus faible émis par la sonde devrait être pris en compte. Si aucune présence visuelle ou d'odeurs n'est détectée et qu'aucun UTEP en aval et en amont de la prise d'eau n'a eu une augmentation de signal de leur sonde d'hydrocarbures, cela indique que la sonde a donné un faux positif et nécessite une maintenance/recalibration. Au contraire, si une de ces vérifications est positive, il faut procéder à déterminer le niveau d'alerte de la sonde pour être en mesure de déterminer les actions à suivre.

Trois niveaux de signaux d'alerte devraient être déterminés par l'exploitant lors de l'installation des sondes. Le premier niveau d'alerte (seuil 1) serait un seuil préventif correspondant (i) soit à la détection d'odeurs d'hydrocarbures dans l'usine (avec ou sans signal de la sonde), (ii) soit à un seuil de basses concentrations fixé par l'exploitant et détecté par la sonde. Le deuxième niveau d'alerte (seuil 2), ou seuil normatif présumé, serait le signal équivalent de la sonde pour le mélange

d'hydrocarbures critique correspondant à un dépassement des normes de benzène et de benzo[a]pyrène du MDDELCC. Finalement, un troisième signal d'alerte ou seuil sanitaire correspondrait aux valeurs maximales tolérables à court terme. Dans l'organigramme, ce troisième niveau d'alerte est fixé en fonction des normes de BTEX et de benzo[a]pyrène de l'USEPA, qui sont les moins sévères en Amérique du Nord. La définition de ces seuils tolérables devrait en réalité être fixée par le MDDELCC et les autorités de santé publique (DSP) en prévision d'un déversement. Finalement, tel que mentionné précédemment, un détecteur de COV pourrait agir à titre d'indicateur d'odeurs en complément au signal émis par la sonde, et permettrait d'aviser le personnel de l'usine en cas de dépassement des seuils SST d'hydrocarbures dans l'air.

Un signal positif faible de la sonde et ne correspondant pas a priori à un dépassement des normes québécoises (seuil 1 préventif) indique une contamination possible de l'eau. Une analyse avec un système de détection rapide (voir les « kits » à la section 5.10) est recommandée pour s'assurer de la conformité de l'eau. Le kit permettrait de voir si, considérant le produit déversé ou le pire mélange, les concentrations de benzène et de benzo[a]pyrène dans l'eau brute peuvent dépassées les normes du RQEP. Si les concentrations de ces composés respectent les normes, les exploitants pourraient considérer d'émettre un avis à la population pour les goûts et odeurs potentiels associés aux hydrocarbures et l'absence de risque sanitaire tout en maintenant une surveillance accrue de l'eau. Par contre, si les concentrations rapportées par le système de détection rapide dépassent les normes, cela indique que la sonde n'a pas donné le signal désiré et qu'il faudrait réévaluer ses lectures. Aussi, considérant la confirmation de dépassement de norme, l'usine devrait passer au niveau d'alerte 2 (seuil normatif).

Le seuil 2 normatif correspond à une concentration d'hydrocarbures équivalente à un dépassement des normes québécoises, mais inférieure au seuil sanitaire 3 (défini selon les normes de l'USEPA ou fixé par le MDDELCC et la DSP). Au-delà du seuil 2, l'eau est considérée non conforme selon le RQEP, mais demeurerait potable à court terme (durée acceptable à déterminer par les DSP). Une eau dépassant les normes américaines en hydrocarbures (seuil 3 sanitaire) serait a priori considérée comme non potable, car elle dépasse largement les seuils québécois. Lorsque le seuil 2 normatif ou le seuil 3 sanitaire est atteint, une analyse GC/MS de l'eau pour les BTEX et les HAP est préconisée pour interpréter correctement le signal de la sonde. Cela permet en effet de vérifier la potabilité de l'eau et de confirmer le signal émis par la sonde. Si l'analyse indique qu'un faux-positif a été mesuré, il est recommandé de nettoyer la sonde et de vérifier sa maintenance.

(calibration et interprétation du signal). Si l'analyse GC/MS confirme la contamination de l'eau (concentrations au-dessus du seuil), et que des modifications rapides peuvent être faites à la filière de traitement de l'usine pour abattre les hydrocarbures (dosage de CAP, aération), ces procédés devraient être mis en route immédiatement. Si l'ajustement du traitement n'est pas réalisable, des solutions d'urgence devraient être envisagées. Elles correspondraient, entre autres, à la distribution de bouteilles d'eau et/ou de filtres au point d'utilisation (POU), ou au recours à des interconnexions avec des réseaux voisins. Les autorités pourraient également accepter de distribuer temporairement de l'eau au-dessus du seuil d'alerte 3 pour assurer la pression dans le réseau de distribution et le service incendie. En l'absence de résultats d'analyse GC/MS (délais d'analyse trop élevés), il est recommandé d'évaluer directement les options de traitement ou les solutions d'urgence en utilisant les systèmes de détection rapide d'hydrocarbures dans l'eau. Les valeurs rapportées par ces kits peuvent être utilisées pour prendre des décisions en attente des résultats GC/MS, plus précises. Finalement, tout au long de cette chaîne d'action, un suivi du signal de la sonde devrait être effectué en parallèle périodiquement, pour vérifier l'évolution du déversement.

Il est important de noter que ce schéma décisionnel est hautement dépendant du résultat de l'analyse GC/MS. Une entente avec un laboratoire accrédité pour des analyses rapides de BTEX et HAP devrait être complétée en prévision d'un déversement. Des bouteilles d'échantillonnages devraient aussi être entreposées à l'usine dans cette optique. Il est cependant peu probable que ces analyses puissent être effectuées dans un délai de moins de 8-24 heures, en particulier les fins de semaine.

Finalement, il est à noter que l'organigramme ne s'applique qu'à des sondes calibrées et bien maintenues. Compte tenu de la complexité de l'interprétation du signal émis par les sondes, et de l'absence de seuil d'exposition temporaire acceptable, il serait hautement bénéfique que cet organigramme soit revu, commenté et validé par les municipalités, le MDDELCC, et par les autorités de santé publique.

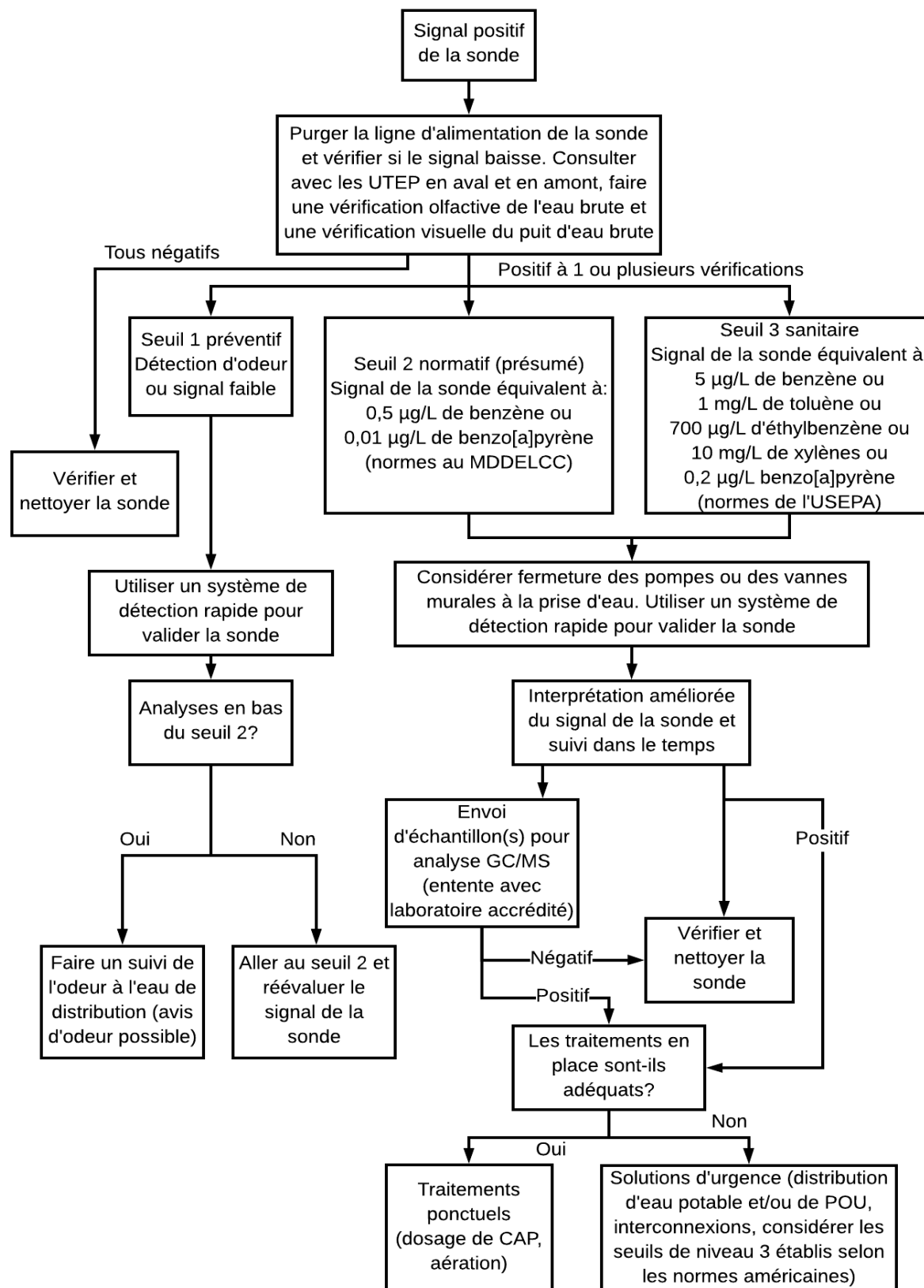


Figure 5-10. Arbre décisionnel en cas de signal positif transmis par une sonde d'hydrocarbures

5.13 Installation, calibration, entretiens et utilisation des sondes

La simplicité d'utilisation des sondes est un critère à considérer lors de leur sélection, surtout pour les plus petites UTEP. On peut considérer la facilité d'entretien, de calibration et de lecture des signaux. Le Tableau 5-10 illustre le degré de complexité d'installation, de calibration, d'entretien et d'utilisation des sondes testées. Bien que les codes assignés aux sondes soient subjectifs, ils permettent aux exploitants d'avoir une idée générale de la complexité de ces instruments. La mise en place et l'entretien des sondes submersibles est plus simple que ceux des sondes non submersibles qui nécessitent plus d'effort pour installer et maintenir (système mécanique plus complexe, nettoyage plus fastidieux, etc.). La complexité de la calibration et de l'interface des sondes repose énormément sur le module à laquelle l'utilisateur doit faire face. Plusieurs sondes sont de type « plug and play », mais d'autres nécessitent l'entrée dans le « back-end » du système pour la calibration et l'entretien.

L'installation des sondes submersibles est simple et ne nécessite pas de raccordement complexe. Les sondes non submersibles C et H nécessitent une connaissance simple de notions de tuyauterie, mais la sonde D requiert une installation particulière vue le nombre de lignes (eau et air) rentrant et sortant de l'instrument.

Les sondes A et B sont des sondes multiparamétriques et très flexibles, mais cela complique leur calibration (besoin d'aller en backend). La sonde D nécessite une calibration plus longue et relativement complexe comparativement aux autres sondes.

Un simple lavage des lentilles est nécessaire pour entretenir les sondes submersibles. La sonde C demande l'utilisation d'une solution d'acide (5% d'acide sulfurique) pour nettoyer son système (à renouveler mensuellement), donc un niveau d'entretien un peu plus complexe. La sonde D nécessite des cartouches de charbon activé pour purifier l'air qu'elle absorbe pour son transfert gaz/liquide. Il faut également bien nettoyer sa tuyauterie et le bassin d'équilibre gaz/liquide qui ont tendance à accumuler beaucoup de dépôts. Un exploitant de cet instrument nous a indiqué leur mécontentement avec le degré d'entretien de la sonde. La sonde H requiert des solutions de nettoyage (solution de détergent) pour laver le système également, similaire à la sonde C.

Les interfaces de la plupart des sondes étaient simples à utiliser, affichant directement la concentration de composé pétrolier dans l'eau. Les sondes A et B ont un back-end très complexe, et la sonde H, un back-end moins complexe.

Tableau 5-10. Niveau de complexité de l'installation, de la calibration et d'entretien des sondes

Code de sonde	Installation	Calibration	Entretien	Interface
A				
B				
C				
D				
E				
F				
G				
H				

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Cette étude avait pour but de soutenir les usines d'eau potable dans leurs démarches d'intégration de sondes pour la détection en continu des hydrocarbures aux prises d'eau.

Les principales conclusions de cette étude sont :

1. Le choix de l'instrument de mesure devrait être effectué en fonction de la forme d'hydrocarbures (essence, diesel, pétrole) la plus à risque de déversement en amont de la prise d'eau.

Pour les mélanges d'hydrocarbures légers comme le kérosène, les instruments de transfert gaz/liquide sont plus aptes à détecter de faibles concentrations de ces composés légers que ceux utilisant l'absorption ou la fluorescence UV. Il faut retenir que la fréquence de lecture de cet appareil est significativement plus grande que les sondes optiques (20 min versus <1 min) et que la première valeur affichée (après 20 min) correspond à environ 50 % du signal final (après 2 h). Si des déversements de composés plus lourds sont attendus, les méthodes d'absorption et de fluorescence UV présentent une meilleure sensibilité et une fréquence de lecture beaucoup plus grande. À défaut d'identifier une forme d'hydrocarbures plus à risque de déversement, l'absorption UV apparaît comme le meilleur compromis puisqu'elle donne un signal satisfaisant pour toutes les sortes d'hydrocarbures testés.

2. Le signal transmis par les sondes devrait être caractérisé au préalable en fonction des différents types d'hydrocarbures les plus à risque d'être déversés à la prise d'eau, pour bien interpréter une variation normale de qualité d'eau d'un déversement.

Pour un même mélange d'hydrocarbures, le signal varie d'une sonde à une autre. Aussi, pour une même sonde, le signal varie selon le mélange d'hydrocarbures. Il est donc nécessaire pour bien interpréter le signal des sondes de connaître : (i) les valeurs typiques de signaux transmis par les sondes sélectionnées en fonction du type de mélange d'hydrocarbures, et (ii) la capacité de la sonde sélectionnée pour détecter certaines formes d'hydrocarbures et à partir de quelles concentrations. L'interprétation du signal de la sonde doit être effectuée en considérant les variations avec la qualité de l'eau. Une phase d'acclimatation de la sonde est nécessaire par les exploitants pour identifier des seuils d'alerte.

3. Les seuils de détections énoncés par les fabricants ne représentent pas les seuils de détection des mélanges d'hydrocarbures, les sondes ne devraient pas être utilisées en substitut aux méthodes d'analyse de laboratoire et ne peuvent en aucun cas déterminer les concentrations en composés normés.

Bien que les seuils énoncés donnent une idée générale du seuil de détection de l'instrument (valeur dans les g/L, les mg/L ou les µg/L), ils ne sont pas ceux de mélanges d'hydrocarbures. De plus, les instruments mesurent une famille d'hydrocarbures (soit les COV, les BTEX et/ou les HAP) et non pas l'ensemble des produits pétroliers. Ils ne permettent donc pas de mesurer les alcanes, les diluants dans le pétrole brut, les asphaltènes, etc. Les sondes ne peuvent donc en aucun cas se substituer à une analyse laboratoire, et devraient servir uniquement de système d'alerte pour les usines. Les sondes ne peuvent être utilisées pour évaluer la teneur en composés normés dans l'eau brute.

4. Les variations de température affectent l'ensemble des sondes et technologies testées. Le signal transmis par les sondes est sous-estimé en eaux froides et surestimé en eaux chaudes.

Il est important de calibrer régulièrement leur sonde, du moins de façon saisonnière. Il serait également utile que les fabricants intègrent un algorithme corrigeant le signal transmis par les sondes en fonction des variations de température de l'eau.

5. La turbidité affecte grandement la plupart des sondes optiques (absorption et fluorescence UV), et d'une manière significativement moindre la sonde de transfert gaz/liquide et la sonde absorption UV-vis.

Pour les usines qui connaissent de grandes variations de turbidité, il est recommandé de favoriser les sondes qui mesurent la turbidité et corrigent le signal pour cette dernière, ou les sondes dont la technologie n'est pas optique. Il est probable qu'une sonde optique calibrée dans l'eau turbide ne montre pas de biais, mais toute variation de turbidité entraînera une erreur de mesure. En particulier, les périodes de renversement au printemps et à l'automne seraient sujettes à des biais de mesure.

6. Il est important de nettoyer manuellement et régulièrement les sondes submersibles, car elles peuvent s'encrasser et donner des lectures erronées.

Les sondes submersibles entrent en contact direct avec l'eau brute et peuvent se colmater facilement. Un simple lavage de leur lentille selon les directives du fabricant est efficace pour bien les entretenir. Il est bien sûr important de suivre la fréquence de maintenance recommandée, mais de façon générale, les sondes non submersibles sont plus robustes. Les lignes de prélèvement d'eau pour les sondes et tout équipement entrant en contact avec l'eau en amont des sondes devraient également être bien maintenues pour minimiser l'accumulation de débris, dépôt et matière en suspension qui peuvent fausser les lectures.

Cette étude a permis de combler en partie le manque d'information sur l'application des sondes de détection en continu d'hydrocarbures disponibles sur le marché pour des applications d'eau potable, la littérature se concentrant davantage sur les méthodes laboratoires ou de nouvelles techniques terrain. Ces technologies sont le plus souvent utilisées par l'industrie pétrolière, minière et maritime qui connaissent déjà la composition de leur mélange d'hydrocarbures, mesurent des concentrations constantes et/ou à haute charge ou dans une matrice d'eau avec une chimie différente comparativement à une eau de surface.

Il est également important de considérer le degré de facilité d'utilisation des sondes. Plusieurs sondes sont très simples à installer et utiliser. D'autres utilisent une interface plus complexe et/ou multiparamétrique qui nécessite un apprentissage avec des contrôles « front-end », « back-end », etc. Néanmoins, il est important que la sonde puisse être calibrée à son point d'utilisation, car la matrice d'eau utilisée peut influencer le signal émis par les sondes. À défaut de connaître le type de déversement le plus probable à la source, il serait avantageux de sélectionner une sonde capable de détecter soit le pire mélange pouvant se déverser proche de la source d'eau (par exemple, le kérosène pour une sonde de fluorescence UV), soit le plus probable (par exemple, l'essence pour une sonde en aval d'un canal urbain à côté d'une autoroute). La proximité d'un agent de service pour le dépannage de la sonde est également intéressante. Bien que les distributeurs des sondes puissent aider à l'entretien et intervenir pour régler les problèmes, il est souvent nécessaire d'envoyer physiquement la sonde au fabricant pour des réparations ou pour de la maintenance majeure, ce qui la met hors service pendant quelques semaines.

Les principales perspectives pour cette étude sont de :

1. Effectuer des essais avec des suspensions de pétrole brut

L'étude réalisée est informative et fournit des informations utiles aux municipalités qui considèrent l'utilisation de sondes en continu de détection des hydrocarbures à leurs prises d'eau. D'abord, la capacité des sondes à détecter une contamination suite à un déversement de pétrole brut n'a pas pu être vérifiée, en raison des difficultés expérimentales liées à la production d'une suspension homogène permettant d'effectuer des essais reproductibles et concluants. Nos résultats donnent des indications sur les probables performances de ces sondes. En effet, une fois injecté dans l'eau, le pétrole brut devient bi-phasique, créant des amas, et ce même avec l'utilisation du DMSO (cosolvant). Ce type d'hydrocarbures étant transporté par le plus important oléoduc en fonction dans la grande région de Montréal, ces essais apparaissent importants à réaliser.

2. Effectuer des essais sans dispersant avec différentes formes d'hydrocarbures dans des eaux naturelles

L'utilisation du DMSO durant les essais ne reflète pas la réalité de la dispersion des hydrocarbures qui entreraient dans l'usine advenant une contamination. Il a été ajouté à de faibles concentrations (0,01% v/v) pour homogénéiser le mélange, et il est par ailleurs utilisé dans les procédures de calibration par les fabricants. Aussi, la dynamique de mélange eau-hydrocarbures en conditions de déversement, et donc les gradients de concentrations en hydrocarbures dans la colonne d'eau, ne sont pas représentés par un mélange eau-hydrocarbure avec DMSO. La concentration en hydrocarbures sera typiquement plus élevée près de la surface de l'eau. Une procédure de dispersion des hydrocarbures de plusieurs types est maintenant disponible à la CICEP et pourrait être utilisée pour effectuer des essais additionnels.

3. Améliorer les montages expérimentaux de manière à minimiser les pertes par volatilisation ou simuler les pertes lors du transport en milieu naturel

Le montage utilisé pour les essais a été conçu pour minimiser le volume d'air et pour minimiser les pertes de COV. L'utilisation du DMSO et la limitation du volume d'air en contact avec la surface de l'eau durant les essais font en sorte que la situation sur le terrain peut être différente.

4. Vérification de la compatibilité des sondes avec les systèmes SCADA

Avant l'achat de sondes, il faut bien vérifier leur compatibilité avec le système d'acquisition et de contrôle de données (SCADA) mis en place, bien que toutes les sondes testées utilisent la convention de 4-20 mA et peuvent parfois se connecter par Bluetooth ou par Wi-Fi (ce qui dépasse les balises du projet). Le prix des sondes oscille aux alentours de 20,000 à 40,000 \$ par sonde (avec sa borne d'interface au besoin) et les bornes d'interface peuvent parfois accommoder plusieurs types de sondes dans la gamme de produits proposés par le fabricant. Aucune sonde testée n'a eu besoin d'abonnement pour accéder aux données enregistrées.

5. Élargir l'étude des interférences sur les mesures de sonde

Des études ultérieures sur l'effet de la turbidité sur les lectures des sondes seraient très intéressantes. Il serait intéressant de voir quels paramètres parmi la turbidité, la transmittance, les matières en suspension (MES), etc. sont les plus adaptés pour corriger le signal de lecture des sondes, particulièrement en situation sans ajout de dispersant comme le DMSO.

6. Établir les seuils de détection et les actions de réponses en collaboration avec le MDDELCC et les directions de santé publique

L'utilisation réussie des sondes dépend du cadrage adéquat des actions de réponses en fonction des seuils mesurés à l'eau brute. La définition de ces seuils soulève de nombreuses questions pour les municipalités qui veulent préserver la confiance de leurs citoyens envers leur eau potable, et pour les autorités gouvernementales responsables du respect des règlements et de la protection de la santé publique. Elle implique aussi la mise en place d'un plan de réponse d'urgence efficace et réaliste. Est-il acceptable d'envoyer de l'eau potable, mais sentant l'essence au consommateur ? Comment, si plusieurs municipalités sont touchées, gérer la distribution d'eau embouteillée et/ou de filtres ? L'eau contaminée peut-elle affecter les équipements médicaux ou les infrastructures publiques comme les réservoirs et le réseau (à noter que certains composés pétroliers peuvent réagir avec le chlore et produire des sous-produits de chloration normés) ? Peut-on tolérer des niveaux de contaminants toxiques et cancérigènes pendant une courte période ? Quels sont les impacts d'un dépassement de normes sur les industries, particulièrement les industries agroalimentaires ? Quelles sont les procédures à suivre pour décontaminer l'usine et le réseau ? Les filtres au point d'utilisation sont-ils efficaces pour enlever les composés normés et les odeurs ?

BIBLIOGRAPHIE

- (ASDL), A. S. D. L. (2013). Column Chromatography. In. <http://community.asdlib.org/imageandvideoexchangeforum/2013/08/01/column-chromatography/>: ASDL.
- (ATSDR), A. f. T. S. a. D. R. (1995). *Toxicological Profile for Fuel Oils*. Retrieved from Atlanta, GA:
- (ATSDR), A. f. T. S. a. D. R. (1999). *Toxicological profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)*. Retrieved from Atlanta, GA:
- (CEAEQ), C. d. e. e. a. e. d. Q. (2014). *Détermination des composés organiques volatils dans l'eau et les sols : dosage par « Purge and Trap » couplé à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse, MA. 400 – COV 2.0, Rév. 4*. Retrieved from <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA400COV20.pdf>
- (CEAEQ), C. d. e. e. a. e. d. Q. (2016). *Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse MA. 400 – HAP 1.1*. Québec.
- (EPA), E. P. A. (1987). *Evaluation of the Carcinogenicity of Unleaded Gasoline*. Retrieved from Washington, D.C.: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/30000XT6.txt?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1986%20Thru%201990&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=pubnumber%5E%22600687001%22&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&UseQField=pubnumber&IntQFieldOp=1&ExtQFieldOp=1&XmlQuery=&File=D%3A%5CZYFILES%5CINDEX%20DATA%5C86THRU90%5CTXT%5C00000001%5C30000XT6.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C-&MaximumDocuments=10&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=p%7Cf&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&slide>
- (EPA), E. P. A. (2017). National Primary Drinking Water Regulations.
- (IARC), I. A. f. R. o. C. (2012). *Diesel and Gasoline Engine Exhausts and some Nitroarenes*. Retrieved from Lyon, France: <https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol105/mono105.pdf>
- (INSPQ), I. n. d. l. s. p. d. Q. (2015). *Enjeux de santé publique relatifs aux activités d'exploration et d'exploitation des hydrocarbures gaziers et pétroliers*. Retrieved from https://www.inspq.qc.ca/pdf/publications/1957_Enjeux_Exploration_Exploitation_Hydrocarbures.pdf
- (USEPA), U. S. E. P. A. (1998). *Carcinogenic Effects of Benzene : An Update*. Retrieved from Washington, D.C.: https://ofmpub.epa.gov/eims/eimscomm.getfile?p_download_id=428659
- (WHO), W. H. O. (2003). *Benzene in Drinking-water*. Retrieved from Genève, Suisse: http://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/benzene.pdf

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), U.S. Department of Health and Human Services, & Public Health Service. (1995). *Toxicological profile for gasoline*. Retrieved from Atlanta, GA, USA: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp72.pdf>
- Barrette, S. (2018). *Vulnérabilité des usines de traitement d'eau potable de la région métropolitaine de Montréal aux déversements accidentels d'oléoducs*
- Barrette, S., Prévost, M., & Dorner, S. (2017, 11-12 oct.). *Déversement accidentel d'oléoduc : vulnérabilité des usines de traitement d'eau potable de la grande région montréalaise*. Paper presented at the Symposium sur la gestion de l'eau, Lévis, QC, Canada.
- Begeman, C. R., & Colucci, J. M. (1968). Benzo(a)pyrene in gasoline partially persists in automobile exhaust. *Science*, 161(3838), 271.
- Bianchi, A. P., & Varney, M. S. (1998). Volatile organic compounds in the surface waters of a British estuary. Part 2. Fate processes. *Water Research*, 32(2), 371-379. doi:10.1016/S0043-1354(97)00257-1
- Boudreau, L., Sinotte, M., & Defo, M. A. (2015). *Développement de critères de qualité d'eau de surface pour les hydrocarbures pétroliers* (Étude AENV14). Retrieved from
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). (1999). *Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life Benzene*. Retrieved from Winnipeg, MB, CANADA: <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/145>
- Chao, X., Shankar, N. J., & Wang Sam, S. Y. (2003). Development and application of oil spill model for singapore coastal waters. *Journal of Hydraulic Engineering*, 129(7), 495-503. doi:10.1061/(ASCE)0733-9429(2003)129:7(495)
- Chelain, E., Lubin-Germain, N., & Uziel, J. (2015). *Chimie organique* (Dunod ed.): Dunod.
- Chilcott, R. P. (2006). *Compendium of Chemical Hazards : Diesel*. Retrieved from Oxfordshire, UK: <http://www.who.int/ipcs/emergencies/diesel.pdf>
- Chin, J.-Y., & Batterman, S. A. (2012). VOC composition of current motor vehicle fuels and vapors, and collinearity analyses for receptor modeling. *Chemosphere*, 86(9), 951-958. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.11.017
- Clark, J. (2015). The Mass Spectrometer. In A. f. d. o. a. m. spectrometer (Ed.).
- CornellLaw. (2018). What are the gasoline benzene requirements for refiners and importers? Retrieved from https://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/80.1230#a_1
- Danchuk, S., & Willson, C. S. (2008). Numerical modeling of oil spills in the inland waterways of the lower Mississippi river Delta. *International Oil Spill Conference Proceedings*, 2008(1), 887-891. doi:10.7901/2169-3358-2008-1-887
- Eiteman, M. A. (2018). Interphase Mass Transfer. *Biochemical Engineering Assignment*. Retrieved from <https://www.cmbe.engr.uga.edu/bche4510/assign/Interlude.pdf>
- EnvironnementCanada. (2018). Benzene in Gasoline Regulations (SOR/97-493). Retrieved from <https://pollution-waste.canada.ca/environmental-protection-registry/regulations/view?Id=1>
- Fingas, M. F. (2015). *Handbook of oil spill science and technology*: Wiley.

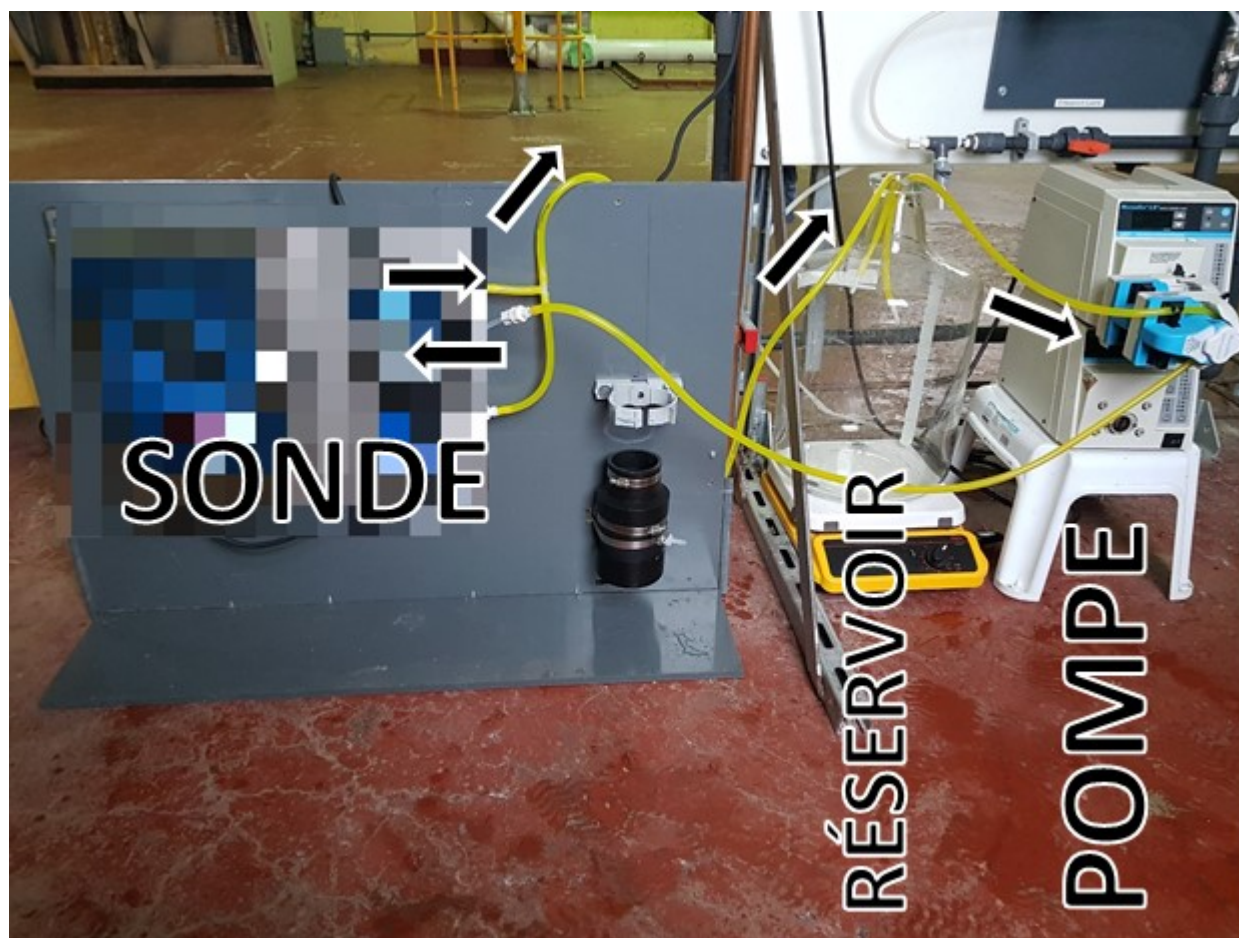
- Green, D. W., & Perry, R. H. (2007). *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*: McGraw-Hill Education.
- Green, J., & Trett, M. W. (1989). *The Fate and Effects of Oil in Freshwater* (1 ed.). Londres, UK: Springer Netherlands.
- HACH. (2018). *Turbidity*. Retrieved from
- Hart, H., Hadad, C. M., Craine, L. E., & Hart, D. J. (2011). *Organic Chemistry: A Short Course*: Nelson Education.
- Hedgpeth, J. W. (1978). Effects of Petroleum on Arctic and Subarctic Marine Environments and Organisms. Volume I: Nature and Fate of Petroleum. *The Quarterly Review of Biology* *The Quarterly Review of Biology*, 53(3), 337.
- Herbes, S. E., & Yeh, G.-T. (1985). A transport model for water-soluble constituents of synthetic oil spills in rivers. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 4(2), 241-254. doi:10.1002/etc.5620040215
- Institut national de la santé publique du Québec (INSPQ). (2013). *Benzène*. Retrieved from <http://www.inspq.qc.ca/eau-potable>.
- Ito, M. (1960). The effect of temperature on ultraviolet absorption spectra and its relation to hydrogen bonding. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 4(1), 106-124. doi:10.1016/0022-2852(60)90072-2
- Karickhoff, S. W., Brown, D. S., & Scott, T. A. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13(3), 241-248. doi:[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(79\)90201-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90201-X)
- Kumar, D. K., & Renshaw, J. (2016). U.S. refiners, stuck with lots of gasoline, switch to winter brew. Retrieved from <https://www.reuters.com/article/us-usa-gasoline-flows/u-s-refiners-stuck-with-lots-of-gasoline-switch-to-winter-brew-idUSKCN1040G1>
- L'heureux, S. (2016). *Modélisation de scénarios de déversement dans un canal d'eau potable*. (M.Sc.A M.Sc.A), Polytechnique Montréal, Montréal, QC, CANADA.
- Lahaniatis, E. S., Bergheim, W., Kotzias, D., & Pilidis, G. (1994). Formation of chlorinated hydrocarbons by water chlorination. *Chemosphere*, 28(2), 229-235. doi:[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)90119-8](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)90119-8)
- Laliberté, D. (2010). *Concentrations des composés organiques volatils, des hydrocarbures pétroliers, des perchlorates et des métaux dans l'eau de la rivière Jacques-Cartier les 17 et 18 novembre 2009*. Retrieved from Québec, QC:
- Lambert, P., Fingas, M., & Goldthorp, M. (2001). An evaluation of field total petroleum hydrocarbon (TPH) systems. *Journal of Hazardous Materials*, 83(1), 65-81. doi:[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00328-9](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00328-9)
- Landrum, P. F., Reinhold, M. D., Nihart, S. R., & Eadie, B. J. (1985). Predicting the bioavailability of organic xenobiotics to *Pontoporeia hoyi* in presence of humic and fulvic materials and natural dissolved organic matter. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 4(4), 459-467. doi:abs/10.1002/etc.5620040406
- Longman, P. (2008). Technical English 2 : Petroleum Unit 8. In: Pearson Longman.

- Mackay, D. (1987). Chemical and physical behaviour of hydrocarbons in freshwater. In S. E. Hrudey (Ed.), *Oil in Freshwater: Chemistry, Biology, Countermeasure Technology* (pp. 10-21): Pergamon.
- Mao, D., Lookman, R., Weghe, H. V. D., Weltens, R., Vanermen, G., Brucker, N. D., & Diels, L. (2009). Combining HPLC-GC/MS, GC/MS/ToF-MS, and selected ecotoxicity assays for detailed monitoring of petroleum hydrocarbon degradation in soil and leaching water. *Environmental Science & Technology*, 43(20), 7651-7657. doi:10.1021/es9015603
- Marcotte, G., Bourgouin, P., Mercier, G., Gauthier, J.-P., Pellerin, P., Smith, G., . . . Brown, C. W. (2016). *Canadian oil spill modelling suite: An overview*. Paper presented at the Thirty-ninth AMOP Technical Seminar. Environment and Climate Change Canada.
- McCarthy, J. F., Jimenez, B. D., & Barbee, T. (1985). Effect of dissolved humic material on accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Structure-activity relationships. *Aquatic Toxicology*, 1-2.
- McKee, J. E., Laverty, F. B., & Hertel, R. M. (1972). Gasoline in Groundwater. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 44(2), 293-302.
- McWilliam, I. G., & Dewar, R. A. (1958). Flame Ionization Detector for Gas Chromatography. *Nature*, 181, 760. doi:10.1038/181760a0
- Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC), & Direction des eaux municipales. (2015). *Guide d'interprétation du règlement sur la qualité de l'eau potable*. Retrieved from Québec, Canada:
http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/eau/potable/reglement/guide_interpretation_RQEP.pdf
- National Research, C., & Steering Committee for the Petroleum in the Marine Environment, U. (1985). Oil in the sea : inputs, fates and effects.
- Nichols, E. L. (1910). The effects of temperature on phosphorescence and fluorescence. *Proceedings of the American Philosophical Society*, 49(196), 267-280.
- Nicoguard. (2016). Thin film interference. In T. f. interference.svg (Ed.), (pp. A wave of light reflecting off the upper and lower boundaries of a thin film.). Wikipedia.
- Osamor, C. A., & Ahlert, R. C. (1981). *Oil Slick Dispersal Mechanics*. Retrieved from Cincinnati OH:
<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/2000TKSB.txt?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1981%20Thru%201985&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&UseQField=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5CZYFILES%5CINDEX%20DATA%5C81THRU85%5CTXT%5C00000006%5C2000TKSB.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C-&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=hpfr&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&slide>
- Otson, R., Williams, D. T., & Biggs, D. C. (1982). Relationships between raw water quality, treatment, and occurrence of organics in Canadian potable water. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 28, 396-403.

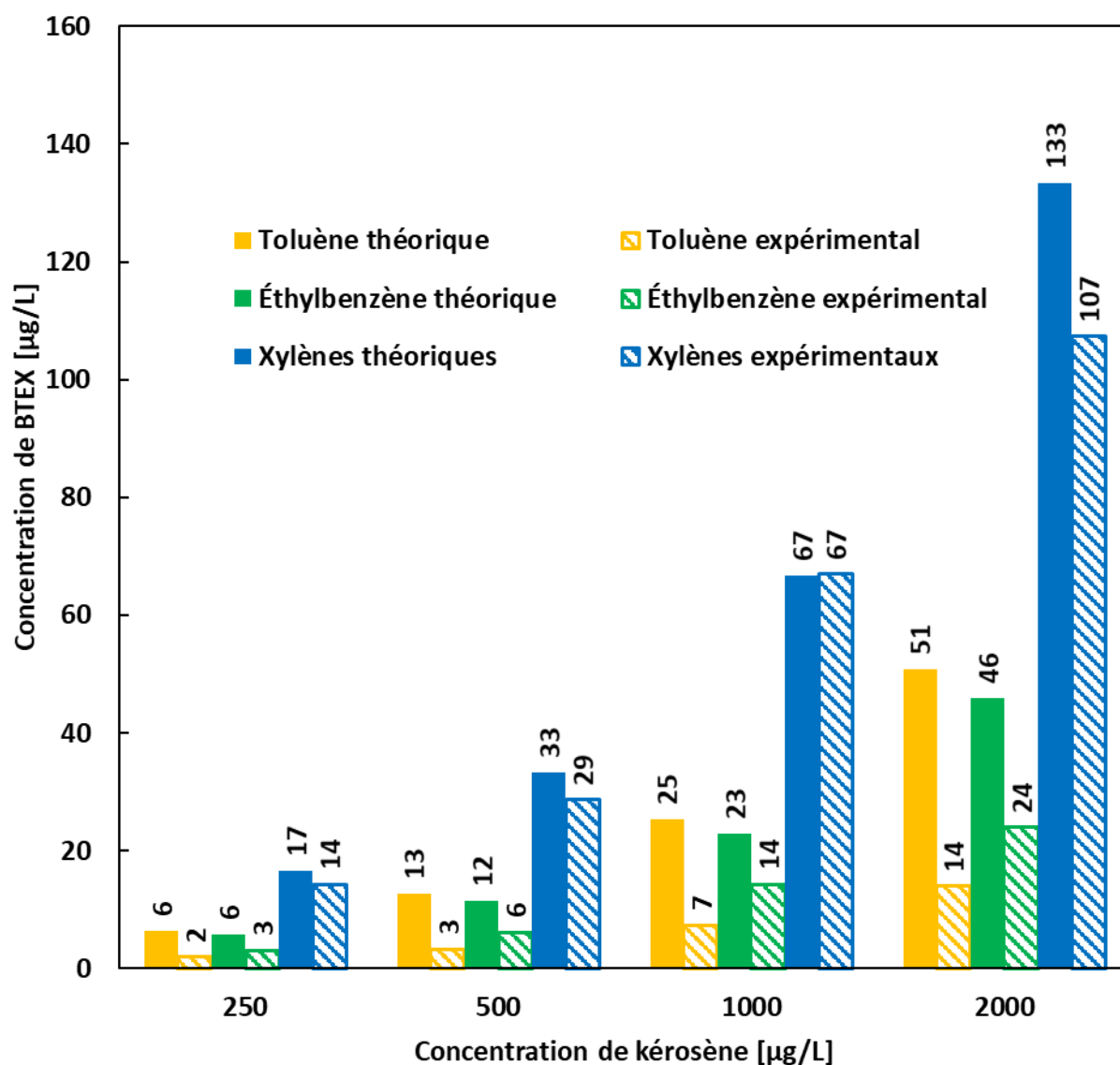
- Palczynski, R. J. (1987). Model studies of the effect of temperature on spreading rate of a crude oil on water. In S. E. Hrudey (Ed.), *Oil in Freshwater: Chemistry, Biology, Countermeasure Technology* (pp. 22-30): Pergamon.
- Paul Cynthia, J., & Puls Robert, W. (2007). Impact of turbidity on TCE and degradation products in ground water. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 17(1), 128-133. doi:10.1111/j.1745-6592.1997.tb01192.x
- Pejcic, B., Eadington, P., & Ross, A. (2007). Environmental monitoring of hydrocarbons: A chemical sensor perspective. *Environmental Science & Technology*, 41(18), 6333-6342. doi:10.1021/es0704535
- Philibert, D. A., Lyons, D., Philibert, C., & Tierney, K. B. (2019). Field-collected crude oil, weathered oil and dispersants differentially affect the early life stages of freshwater and saltwater fishes. *Science of the Total Environment*, 647, 1148-1157. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.052>
- Phillips, C. R., & Groseva, V. M. (1977). The spreading of crude oil spills across a lake. *Water, Air, and Soil Pollution*, 8(3), 353-360. doi:10.1007/bf00541919
- Polak, J., & Lu, B. C.-Y. (1973). Mutual Solubilities of Hydrocarbons and Water at 0 and 25 °C. *Canadian Journal of Chemistry*, 51(24), 4018-4023. doi:10.1139/v73-599
- Santé Canada. (2009). *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada. Document technique - Benzène*. Retrieved from Ottawa, ON, CANADA: <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/publications/vie-saine/recommandations-pour-qualite-eau-potable-canada-document-technique-benzene.html>
- Santé Canada. (2014a). *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada. Document technique - Le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes*. Retrieved from Ottawa, ON, Canada: www.santecanada.gc.ca
- Santé Canada. (2014b). *Toluène, éthylbenzène et xylènes dans l'eau potable*. Comité fédéral-provincial-territorial sur l'eau potable Retrieved from <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/consult/2014/tex/consultation-fra.php>.
- Santé Canada. (2016). *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada. Document technique - Le benzo[a]pyrène*. Retrieved from <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/publications/vie-saine/recommandations-pour-qualite-eau-potable-canada-document-technique-benzo-pyrene.html>
- Shimadzu. (2018). The Relationship Between UV-VIS Absorption and Structure of Organic Compounds. Retrieved from <https://www.shimadzu.com/an/uv/support/uv/ap/apl.html>
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2018). What are EPA's drinking water regulations for toluene? Retrieved from <https://safewater.zendesk.com/hc/en-us/articles/211401048-4-What-are-EPA-s-drinking-water-regulations-for-toluene->
- USEPA. (1987). *Technical Guidance for Hazards Analysis Emergency Planning for Extremely Hazardous Substances*. Retrieved from https://www.epa.gov/sites/production/files/2013-08/documents/technical_guidance_for_hazard_analysis.pdf

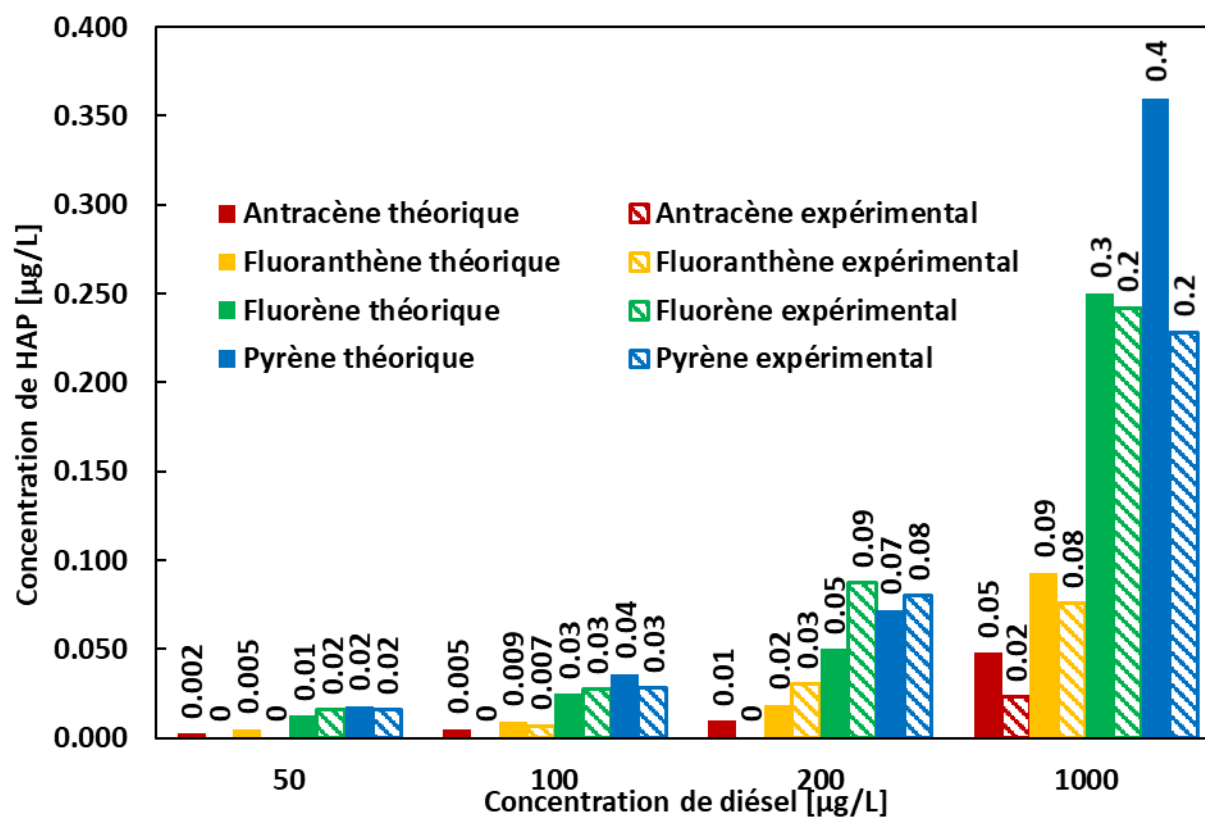
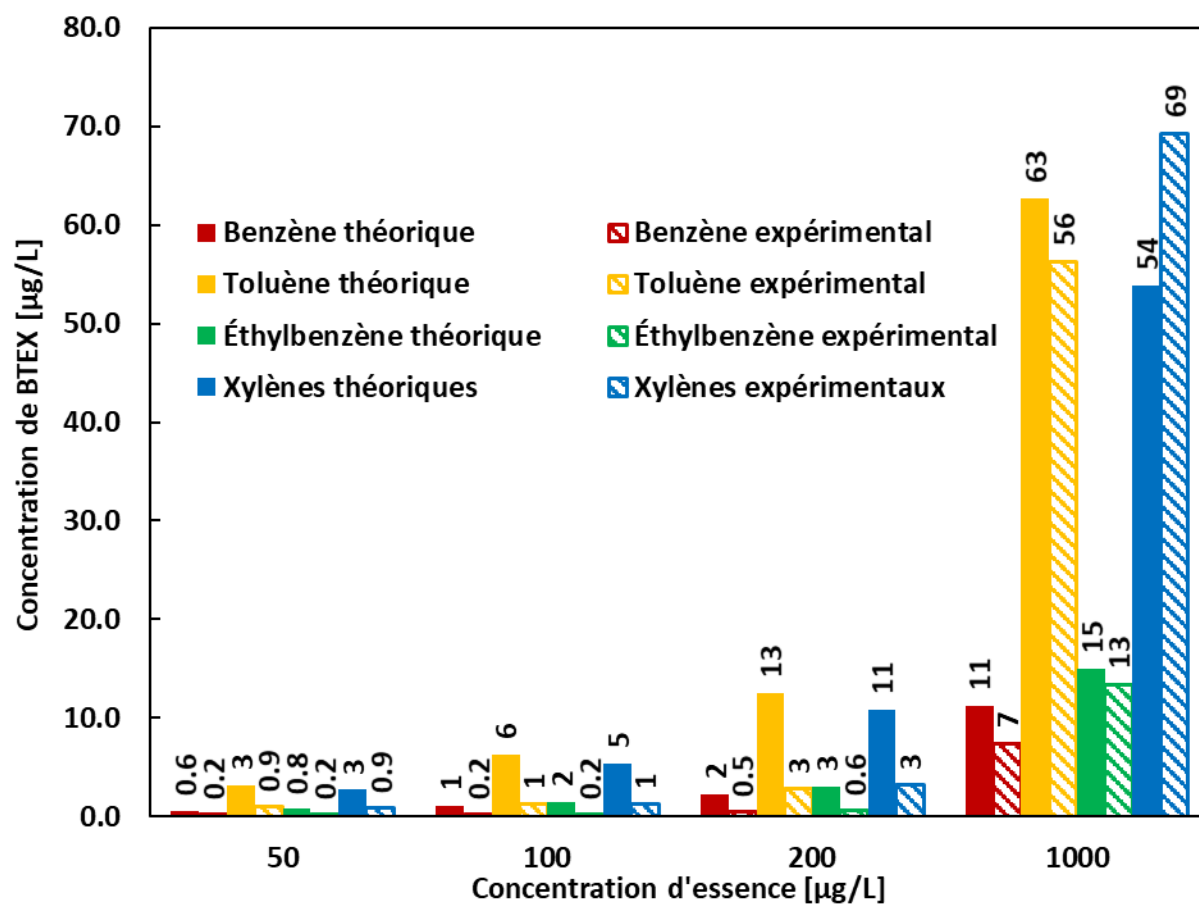
- USEPA. (2017). National Primary Drinking Water Regulations. Retrieved from <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>
- Verma, D. K., & des Tombe, K. (2002). Benzene in gasoline and crude oil: occupational and environmental implications. *AIHA J (Fairfax, Va)*, 63(2), 225-230.
- Vongvisessomjai, S., Fuh, Y., & Arbhabhirama, A. (1982). A mathematical model of an oil spill in the Upper Gulf of Thailand. *Oil and Petrochemical Pollution*, 1(2), 113-127. doi:10.1016/S0143-7127(82)90272-1
- Wang, Z., & Stout, S. A. (2007). *Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification*: Elsevier/Academic Press.
- World Health Organisation (WHO). (2005). *Petroleum products in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality* (WHO/SDE/WSH/05.08/123). Retrieved from http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/petroleumproducts_1add_june2008.pdf
- World Health Organization (WHO). (2004). *Guidelines for drinking water-quality. Third Edition (Volume 1). Recommendations*. Retrieved from Geneva, Switzerland: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/GDWQ2004web.pdf
- World Health Organization (WHO). (2011). *Guidelines for drinking-water quality (Fourth Edition)*. Retrieved from Geneva, Switzerland: http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/index.html
- Yalkowsky, S. H., & He, Y. (2010). *Handbook of Aqueous Solubility Data* (2nd Edition ed.): CRC Press.
- Yang, M. (2011). Measurement of oil in produced water. In *Produced water. Environmental risks and advances in mitigation technologies* (pp. 57-88): Springer.
- Yapa, P. D., & Tao Shen, H. (1994). Modelling river oil spills: a review. *Journal of Hydraulic Research*, 32(5), 765-782. doi:10.1080/00221689409498713
- Young, W. F., Horth, H., Crane, R., Ogden, T., & Arnott, M. (1996). Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants. *Water Research*, 30(2), 331-340.

ANNEXE A – PHOTO DU MONTAGE DES SONDES (AVEC UNE SEULE SONDE)



**ANNEXE B – COURBES DES PERTES DE HAP ET DE BTEX POUR
LE KÉROSÈNE, L'ESSENCE ET LE DIÉSEL
(ESSAIS DE SENSIBILITÉ)**





ANNEXE C – CALCUL DE L'ÉVAPORATION DU BENZÈNE

Puisque le benzène est le composé le plus susceptible de dépasser les normes de production d'eau potable pour l'essence, le diesel et le pétrole brut, il serait avantageux de vérifier son enlèvement passif (i.e. par volatilisation) dans un bassin d'eau. En supposant un déversement de benzène de 0,5 ; 5, 50, 500 et 5000 µg/L uniforme (aucune solubilisation) en surface d'un bassin de 4 x 4 x 4 m (64 m³), on peut calculer une épaisseur de la couche de benzène de 0,002 ; 0,02 ; 0,2 et 2 mm respectivement (masse volumique utilisée pour le calcul : 0,876 g/mL; D. W. Green and Perry (2007)). L'USEPA (1987) donne l'équation suivante (adapté en unité SI) pour calculer le débit d'évaporation d'un liquide dans l'air :

$$\text{Débit } \left(\frac{g}{s}\right) = \frac{PM \times K \times A \times PV}{R \times T} \quad \text{Éq 0-1}$$

Où: PM est le poids moléculaire en g/mol (78,11 g/mol pour le benzène)

K est le coefficient de transfert massique dans l'air en cm/s ($3,0 \times 10^{-4}$ cm/s pour le benzène (Eiteman, 2018))

A est la surface en cm²

R est la constante de gaz, soit 82,05 atm cm³/(mol K)

T est la température en K

Et PV est la pression de vapeur en atm, donnée par D. W. Green and Perry (2007) pour le benzène avec la température en Kelvin comme :

$$PV (Pa) = \exp\left(83.918 + \left(\frac{-6517.7}{T}\right) - 9.3453 \times \ln(T) + 7.1182 \times 10^{-6} \times T^2\right) \quad \text{Éq 0-2}$$

En utilisant ces équations, la pression de vapeur du benzène ainsi que son débit d'évaporation peuvent être calculés à 0, 10, 20 et 30 °C. Le temps requis pour évaporer le benzène peut donc être calculé en divisant la masse de benzène par le débit d'évaporation, en supposant que celui-ci reste constant dans le temps (flux constant). Une augmentation d'un log de la concentration de benzène augmente le temps d'évaporation d'un log, puisque le flux est supposé constant dans l'équation utilisée. Une augmentation de la température de 10 °C entraîne une diminution du temps

d'évaporation de presque moitié. Le Tableau C-1 montre que pour une contamination à 5 mg/L de benzène pur dans une eau à 0 °C, le temps requis pour son évaporation est évalué à 15 heures (923 min). À l'inverse une contamination à 0,5 µg/L à 30 °C serait évaporée en quelques secondes seulement (0,0226 min, soit 1,3 s).

Tableau C-1. Temps requis pour l'évaporation d'une nappe de benzène dans un réservoir de 4 x 4 x 4 m sans mouvement d'air

Température (°C)			0	10	20	30
Pression de vaporisation (atm)			0,035	0,060	0,099	0,156
Débit d'évaporation (g/s)			0,00578	0,00962	0,0153	0,0235
Contamination dans le réservoir (µg/L)	Masse (mg)	Épaisseur de la couche de benzène (mm)	Temps d'évaporation (min)			
0,5	32	0,001752	0,0923	0,0554	0,0347	0,0226
5	320	0,01752	0,9230	0,554	0,347	0,226
500	32 000	1,752	92,3	55,4	34,7	22,6
5000	320 000	17,52	923	554	347	226

ANNEXE D – SÉLECTION ET LA CALIBRATION DES SONDES SELON LE TYPE DE DÉVERSEMENTS POSSIBLES SELON LES NORMES/RECOMMANDATIONS HORS-QUÉBEC

En cas d'urgence, la distribution temporaire d'eau potable non conforme selon le RQEP (Québec), mais conforme selon les normes moins sévères de l'USEPA ou les recommandations de Santé Canada est envisageable. La Figure D-1 illustre le signal donné par les sondes pour le déversement de quatre mélanges d'hydrocarbures (kérosène, essence, diésel et pétrole brut) dont la concentration serait équivalente aux normes de l'USEPA (essence, diésel, pétrole brut) ou aux recommandations de Santé Canada (kérosène). La concentration seuil pour le kérosène a été calculée selon les CMA de Santé Canada, considérant les normes beaucoup plus élevées de l'USEPA pour les composés critiques du kérosène. Selon les normes de l'USEPA, cette concentration seuil serait de 241 mg/L et le contaminant critique serait l'éthylbenzène (voir Tableau 5-2).

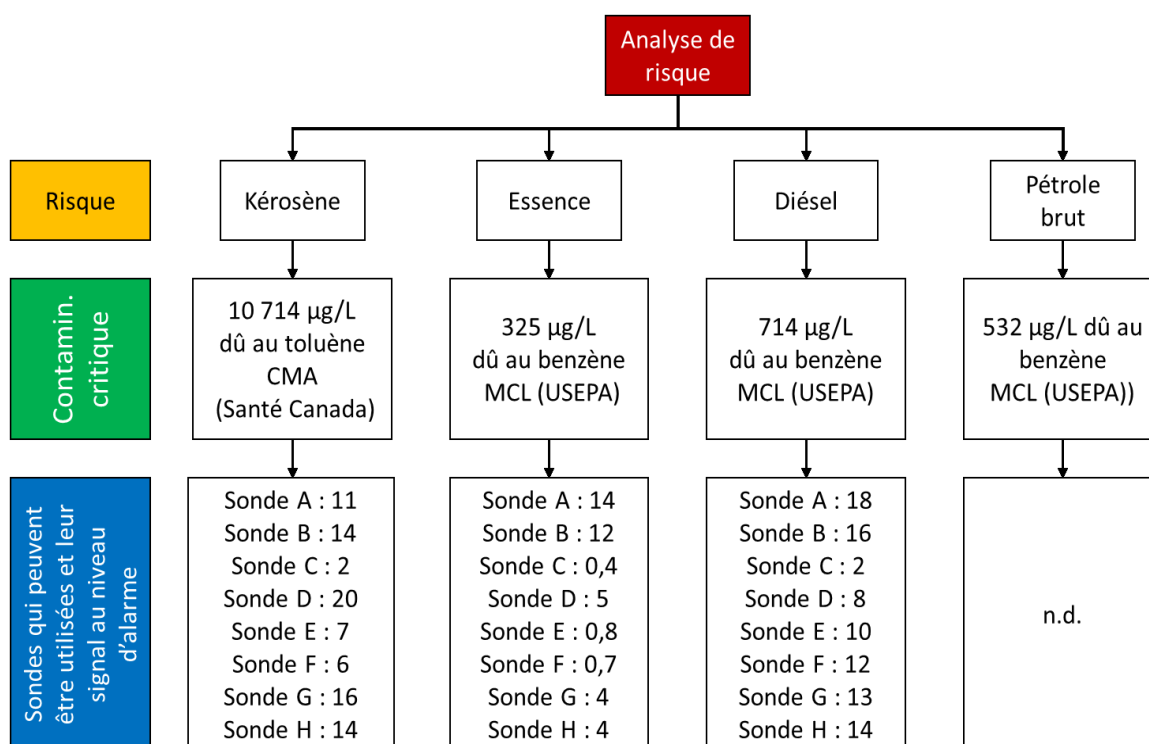


Figure D-1. Arbre décisionnel pour la sélection et la calibration des sondes selon le type de déversements possibles selon les normes/recommandations hors-Québec

ANNEXE E – SIGNAUX DES SONDE E ET G À L'USINE ATWATER PENDANT UNE PÉRIODE DE 1 AN ET DE 4 MOIS RESPECTIVEMENT

Les sondes E et G ont été exploitées durant une période de 1 an et de 6 mois respectivement à l'usine Atwater. La Figure D-1 illustre le signal horaire brut des sondes. Les hauts signaux ne sont jamais soutenus et redescendent à la prochaine lecture. Cette usine de traitement est alimentée par l'eau du fleuve St-Laurent, passant par le canal de l'Aqueduc avant de rentrer à l'usine de traitement. Deux grands boulevards (le boulevard de La Vérendrye et le boulevard Champlain) accotent le canal de chaque côté et l'autoroute 15 (autoroute Décarie) y passent avant son entrée dans usine, ce qui peut expliquer le bruit élevé oscillant aux alentours de 5 µg/L. Une recalibration des sondes pourrait décaler le signal vers le bas.

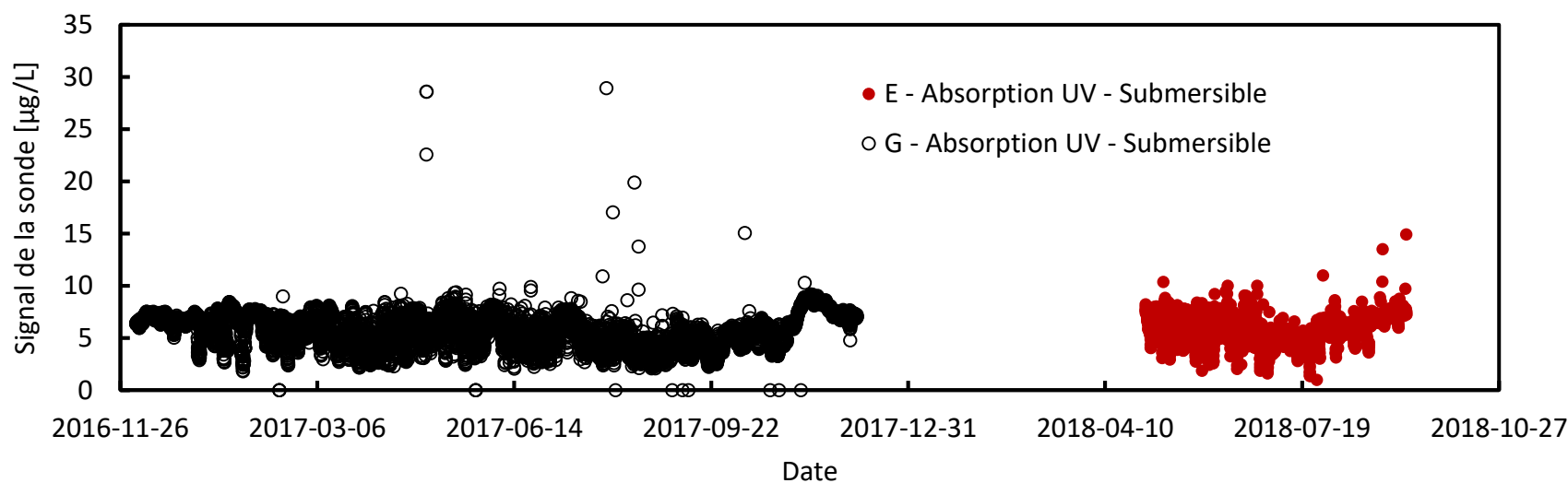


Figure D-1. Signal horaire des sondes E et G à l'usine Atwater